

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-305074

(43)Date of publication of application : 22.11.1996

(51)Int.Cl.

G03G 9/08  
G03G 5/147  
G03G 13/08  
G03G 15/08

(21)Application number : 07-327860

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 24.11.1995

(72)Inventor : NAKAMURA TATSUYA  
AIDA SHUICHI  
KATO MASAKICHI  
INABA KOJI  
HAYASE KENGO  
NISHIO YUKI

(30)Priority

Priority number : 06316072  
07 68878Priority date : 28.11.1994  
03.03.1995

Priority country : JP

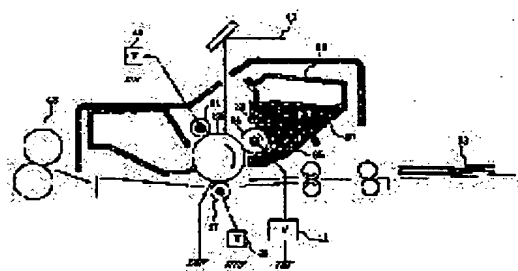
JP

## (54) IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an image forming method by which toner existing on a photoreceptor and electrostatically charged is hardly deteriorated, the endurance characteristic thereof is excellent when it is repeatedly used and the filming thereof is not caused on the photoreceptor.

CONSTITUTION: The image forming method is constituted of an electrostatic charge process that the photoreceptor 36 is electrostatically charged, an exposure process that an electrostatic latent image is formed by exposing the electrostatically charged photoreceptor, a developing process that the electrostatic latent image is developed and a toner image is formed on the photoreceptor by bringing the toner 30 carried by a developer carrier 36 into contact with the surface of the photoreceptor, a transfer process that the toner image of the photoreceptor is transferred on a transfer material 38 and a developing synchronous cleaning process that the toner left on the photoreceptor after the transfer process is finished is recovered to the carrier 34. The contact angle of the surface of the photoreceptor 36 with respect to water is  $85^\circ$ . Then, the containing quantity of the residual monomer of the toner 30 is 1000ppm. Besides, the shape coefficient SF-1 thereof is 100-180 and the shape coefficient SF-2 thereof is 100-140.



---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	30.11.1999
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	06.08.2002
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3401629
[Date of registration]	28.02.2003
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	2002-17064
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	05.09.2002
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-305074

(43)公開日 平成8年(1996)11月22日

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/08			G 0 3 G 9/08	
5/147			5/147	
13/08			15/08	5 0 7 L
15/08	5 0 7		13/08	

審査請求 未請求 請求項の数24 F D (全 34 頁)

(21)出願番号 特願平7-327860

(22)出願日 平成7年(1995)11月24日

(31)優先権主張番号 特願平6-316072

(32)優先日 平6(1994)11月28日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(31)優先権主張番号 特願平7-68878

(32)優先日 平7(1995)3月3日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 中村 達哉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 会田 修一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 加藤 政吉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)

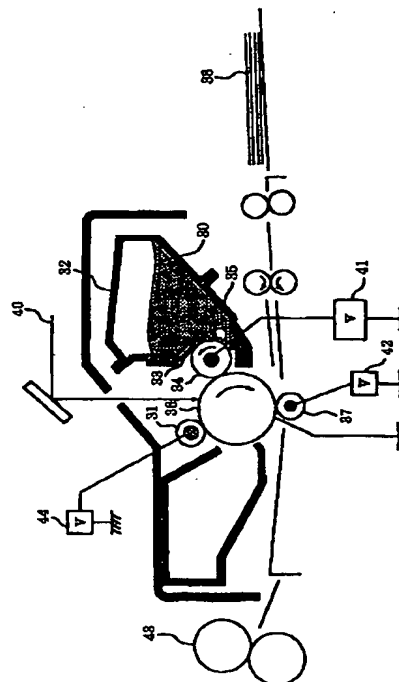
最終頁に続く

## (54)【発明の名称】 画像形成方法

## (57)【要約】

【課題】 感光体上に存在し帯電に晒されるトナーが劣化しにくく、繰り返し使用の耐久特性が良好で、感光体上にフィルミングが生じない画像形成方法を提供することにある。

【解決手段】 感光体36を帯電する帯電工程、帯電された感光体を露光して静電荷潜像を形成する露光工程、現像剤担持体34に担持されているトナー30を感光体表面と接触させて静電荷潜像を現像し、トナー像を感光体上に形成する現像工程、感光体上のトナー像を転写材38へ転写する転写工程、転写工程後に感光体上に残留しているトナーを現像剤担持体に回収する現像同時クリーニング工程を有する画像形成方法であり、感光体36の表面は水に対する接触角が85度以上であり、トナー30は、残存モノマーの含有量が1000ppm以下であり、トナー30は、形状係数SF-1が100~180であり且つ形状係数SF-2が100~140であることを特徴とする画像形成方法に関する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 感光体を帯電する帯電工程、帯電された感光体を露光して静電荷潜像を形成する露光工程、現像剤担持体に担持されているトナーを感光体表面と接触させて静電荷潜像を現像し、トナー像を感光体上に形成する現像工程、感光体上のトナー像を転写材へ転写する転写工程、転写工程後に感光体上に残留しているトナーを現像剤担持体に回収する現像同時クリーニング工程を有する画像形成方法であり、

感光体の表面は水に対する接触角が85度以上であり、トナーは、残存モノマーの含有量が1000ppm以下であり、

トナーは、形状係数SF-1が100~180であり且つ形状係数SF-2が100~140であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 静電荷潜像が、反転現像法により現像され、トナー像が感光体上に形成される請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項3】 感光体の表面は、水に対する接触角が90度以上であり、トナーは残存モノマー量が5~500ppmである請求項1又は2に記載の画像形成方法。

【請求項4】 トナーは、残存モノマー量が10~300ppmである請求項3に記載の画像形成方法。

【請求項5】 静電荷潜像は、反転現像法により現像され、トナー像が感光体上に形成され、感光体の表面は、水に対する接触角が90度以上であり、トナーは残存モノマー量が5~500ppmであり、トナーは形状係数SF-1が100~140であり、SF-2が100~120である請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項6】 トナーは形状係数SF-1が100~130であり、SF-2が100~115である請求項5に記載の画像形成方法。

【請求項7】 トナーは、モノマー残存量が10~300ppmである請求項6に記載の画像形成方法。

【請求項8】 感光体は、機能分離型有機感光体である請求項1乃至7のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項9】 感光体は、表面の水に対する接触角が90度以上である請求項8に記載の画像形成方法。

【請求項10】 感光体は、最外層に保護層を有する機能分離型有機感光体である請求項8又は9に記載の画像形成方法。

【請求項11】 感光体の最外層の表面は、水に対する接触角が90度以上である請求項10に記載の画像形成方法。

【請求項12】 感光体は、表面にフッ素原子を有する物質が存在し、X線光電子分光測定によるF/Cの値が0.03~1.00である請求項1乃至11のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項13】 感光体は、表面にケイ素原子を有する物質が存在し、X線光電子分光測定によるSi/Cの値

が0.03~1.00である請求項1乃至12のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項14】 現像剤担持体は、感光体の周速よりも110%以上速い周速で回転しながら、現像同時クリーニングを行なう請求項1乃至13のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項15】 感光体は、暗部電位 $V_d$ と明部電位 $V_l$ とを有し、現像剤担持体には下記条件

$$|V_d - V_{DC}| > |V_l - V_{DC}|$$

を満足するように直流バイアス $V_{DC}$ が現像剤担持体に印加されている請求項1乃至14のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項16】 直流バイアス $V_{DC}$ は、暗部電位 $V_d$ と明部電位 $V_l$ との間に位置する電圧を有する請求項15に記載の画像形成方法。

【請求項17】 絶対値 $|V_d - V_{DC}|$ が絶対値 $|V_l - V_{DC}|$ よりも10V以上大きい請求項16に記載の画像形成方法。

【請求項18】 静電荷潜像は、感光体の露光強度-表面電位特性曲線における暗部電位 $V_d$ と、暗部電位 $V_d$ と残留電位 $V_r$ との平均値 $(V_d + V_r)/2$ とを結ぶ直線の傾きの1/20の傾きを有する直線と、該露光強度-表面電位特性曲線との接点に対応する露光強度以下であり、且つ、半減露光強度の5倍以下の露光強度を有する露光によって形成される請求項1乃至17のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項19】 トナーが、非磁性トナーであり、静電荷潜像が非磁性一成分系接触現像法によって現像される請求項1乃至18のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項20】 トナーが非磁性トナーであり、磁性キャリアと混合され、静電荷潜像が磁気ブラシ接触現像法により現像される請求項1乃至18のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項21】 トナーは、融点40~90℃の低軟化点物質を含有している請求項1乃至20のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項22】 トナーは、低軟化点物質を5~30重量%含有している請求項21に記載の画像形成方法。

【請求項23】 トナーは、コア-シェル構造を有するカプセルトナーである請求項21又は22に記載の画像形成方法。

【請求項24】 トナーは、モノマー組成物を水系媒体中で懸濁重合することにより生成されたトナー粒子を有している請求項21乃至23のいずれかに記載の画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プリンター、複写機、ファクシミリ等に適用される画像形成方法に関し、より詳細には、静電荷潜像の現像と転写残留トナーの捕

集が同一手段により行なわれる画像形成方法に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に静電荷潜像を形成し、ついで該潜像をトナーで現像を行ってトナー像を形成し、必要に応じて紙の如き転写材にトナー像を転写した後、熱、圧力、加熱加圧などにより転写材上にトナー像を定着して複写物又は印刷物を得るものである。転写材上に転写されずに感光体上に残留したトナー粒子はクリーニング工程により感光体上より除去される。

【0003】感光体のクリーニング工程については、従来ブレードクリーニング、ファーブラシクリーニング、ローラークリーニング等の手段が用いられていた。該手段は力学的に感光体上の転写残トナーを掻き落とすか、またはせき止めて廃トナー容器へと転写残トナーを捕集するものであった。よって、このような手段を構成する部材が感光体表面に押し当てられることに起因し、問題が生じやすかった。例えば、クリーニング部材を強く押し当てることにより感光体表面が摩耗される。

【0004】さらに、クリーニング手段を具備するため装置全体が必然的に大きくなり装置のコンパクト化を目指すときのネックになっていた。

【0005】さらには、エコロジーの観点より、廃トナーのでないシステムが待望されている。

【0006】例えば、特公平5-69427号公報に、現像同時クリーニング又は、クリーナーレスと呼ばれた技術を採用した画像形成装置が提案されている。該画像形成装置では感光体一回転につき画像を形成し、転写残留トナーの影響が同一画像に現れないようにしている。特開昭64-20587号公報、特開平2-259784号公報、特開平4-50886号公報、特開平5-165378号公報では、転写残留トナーを散らし部材により感光体上に散らし、非パターン化することで、一画像につき感光体同一表面が複数回利用される場合でも、画像上で顕在化しにくい方法を提案している。

【0007】今日、様々な転写材に対してトナー像を転写する必要性がでている。残留トナーを非パターン化するための部材に電圧を印加する場合、クリーナーレスシステムであるが、装置全体をコンパクト化することが困難である。

【0008】特開平2-51168号公報では、クリーナーレスの電子写真プリンティング方法において球形トナー及び球形キャリアを使用することで、安定した帯電特性を得ることを提案しているが、初期特性においては、ある程度満足のものでも、繰り返し使用していくうちに画質が低下していき、耐久性を改善する必要がある。

【0009】現像同時クリーニングにおいては、繰り返し使用すると感光体上にフィルミングが発生しやすく、

そのため特開平5-61383号公報において、感光体表面を均一化部材で均一化することにより、フィルミングを防止することが提案されているが、さらなる改善が待望されている。

【0010】感光体に接触して帯電を行う方法、又は、転写材を介して感光体に当接して転写を行う当接転写においては、一般的にオゾン発生が少なくエコロジーの観点から好ましい構成である。転写部材は、転写材の搬送部材も兼ね、装置の小型化が容易になるという特長を有する。現像工程におけるクリーニングが不十分であると、帯電部材および転写部材は汚れやすく、感光体帯電不良による画像汚れ、転写材の裏汚れ、又は、ライン部の中央部が転写されない転写中抜けが生じやすい。

【0011】特開平5-19662号公報には一次重合粒子を融着して得た二次粒子をトナーに用いることが提案され、特開平4-296766号公報においては、感光体露光光を透過する重合トナーを使用することが提案され、特開平5-188637号公報においては体積平均径、個数平均径、トナーの帯電量、トナー投影像の面積比、トナーのBET比表面積などを規定したトナーを使用することが提案されているが、現像同時クリーニングを用いた優れた画像形成方法が待望されている。

【0012】現像同時クリーニング又はクリーナーレスと称される技術を用いた場合、画像上のメモリに関しては、転写残トナーの影響により、露光を遮り、静電荷潜像の形成を乱し所望の電位を得られず、画像上にネガメモリが発生しやすい。さらには、転写残トナーが多いと、現像工程で回収し切れずに画像上にポジメモリが生じやすい。非パターン化部材を用いて、画像品質が低下しやすい。

【0013】さらに、現像同時クリーニング方法又はクリーナーレス画像形成方法は、様々な転写材（例えば、厚紙、オーバーヘッドプロジェクター用透明フィルム等）に対して十分な性能を維持することが困難であった。

【0014】一方、トナーには、残留モノマーが含まれており、残留モノマーをある程度含むトナーは、感光体表面に付着しやすく、接触帯電法、接触現像法、接触転写法を用いた場合には、さらに、感光体に付着しやすく、現像同時クリーニングにより転写残留トナーを回収することが困難であった。

#### 【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題点を解消した現像同時クリーニング工程を有する画像形成方法を提供することにある。

【0016】さらに、本発明の目的は、ポジメモリあるいはネガメモリの影響の少ない画像形成方法を提供することにある。

【0017】さらに、本発明の目的は、耐久性に優れている画像形成方法を提供することにある。

【0018】さらに、本発明の目的は、感光体にフィルミングが生じにくい画像形成方法を提供することにある。

【0019】さらに、本発明の目的は、様々な転写材（例えば、厚紙、オーバーヘッドプロジェクター用透明フィルム等）に対しても極めて良好な転写性を持つシステム設計が可能であるような画像形成方法を提供することにある。

【0020】本発明の目的は、トナー消費量を従来に比べてより少なくすることが可能な画像形成方法を提供することにある。

【0021】さらに、本発明の目的は、画像濃度が高く、小スポット潜像においても鮮鋭な画像が得られる画像形成方法を提供することにある。

【0022】さらに、本発明の目的は、感光体上に静電荷潜像を形成し、この静電荷潜像の現像工程に際し、トナー担持体上のトナーが該感光体と接触している画像形成方法において、トナー劣化を抑制した画像形成方法を提供することにある。

【0023】さらに本発明の目的は、現像剤担持体の表面劣化を抑制した画像形成方法を提供することにある。

【0024】さらに本発明の目的は、現像装置の高速化が可能な画像形成方法を提供することにある。

【0025】さらに本発明の目的は、劣化しにくい感光体を有する画像形成方法を提供することにある。

【0026】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、感光体を帯電する帯電工程、帯電された感光体を露光して静電荷潜像を形成する露光工程、現像剤担持体に担持されているトナーを感光体表面と接触させて静電荷潜像を現像し、トナー像を感光体上に形成する現像工程、感光体上のトナー像を転写材へ転写する転写工程、転写工程後に感光体上に残留しているトナーを現像剤担持体に回収する現像同時クリーニング工程を有する画像形成方法であり、感光体の表面は水に対する接触角が85度以上であり、トナーは、残存モノマーの含有量が1000ppm以下であり、トナーは、形状係数SF-1が100~180であり且つ形状係数SF-2が100~140であることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0027】

【発明の実施の形態】現像同時クリーニング方法を用いたクリーナーレス画像形成方法の原理を説明する。その原理は、電子写真各工程における感光体上のトナーの帯電極性及び帯電量を制御することと反転現像方法を用いるということである。

【0028】マイナス帯電性の感光体及びマイナス帯電性のトナーを用いた場合、その転写工程において、プラス極性の転写部材によって可視化された像が転写材に転写される。転写材の種類（厚み、抵抗、誘電率等の違い）と画像面積との関係により、転写残トナーの帯電極

性がプラスからマイナスまで変動する。しかし、マイナス帯電性の感光体を帯電する際のマイナス極性の帯電部材により、感光体表面と共に転写残トナーまでもが、転写工程においてプラス極性になったとしても、一様にマイナス側へ帯電極性を揃えることができる。それゆえ、現像方法として反転現像を用いた場合、現像されるべき明部電位部上にはマイナスに帯電された、転写残トナーが残り、現像されるべきでない暗部電位には、現像電界の関係上トナー担持体の方に転写残トナーが引き寄せられ、暗部電位部上にトナーは残留しない。

【0029】図3を用い、更に具体的に説明する。

【0030】現像剤担持体（現像ローラー）1上に担持されたトナーとキャリアとを有する現像剤でマイナス極性に帯電されたトナーにより、マイナス帯電性の感光体2上の静電荷潜像を反転現像により、トナー像を得る。感光体上のトナー像は、プラスバイアスを印加したコロナ転写帯電器3により転写材4に転写される。転写材に転写しきれないトナーは転写残トナーとして感光体2上に残留する。

【0031】この転写残トナーは、プラス極性の転写バイアスをうけてプラス極性となっているトナー粒子を含む。転写残トナーが、コロナ帯電器5により感光体2表面をマイナス極性に帯電する際に、プラス極性となっているトナー粒子をマイナス極性へ変換する。

【0032】よって、コロナ帯電器5を通過した感光体2上のトナーは一様にマイナス極性であり、感光体表面電位もマイナス極性である。

【0033】ついで、像露光6により静電荷潜像を形成し、現像剤を担持した現像ローラー1により、感光体2の静電荷潜像を現像する。反転現像では、像露光部（明部電位部）を現像するが、現像ローラー2に印加するバイアスを、感光体非露光部、露光部電位の間に位置することにより、非露光部（暗部電位部）上に存在するマイナス極性トナーに対しては、現像剤側に引きつける静電気力を働かせ、転写残のトナーを回収することができる。

【0034】露光部上に存在するマイナス極性トナーに対しては、感光体表面上に残留する力が働くが、元来トナー像の形成される部分であり、問題を生じない。

【0035】図1は、感光体36表面をマイナス極性に帯電する手段として帯電ローラー31を用い、転写帯電手段としてプラスバイアスを印加した転写ローラー37を用いている。

【0036】上述のように、転写残トナーの帯電極性を制御することにより、現像同時クリーニングによるクリーナーレス画像形成方法を実施することが可能であるが、転写残トナーの帯電極性を制御する工程において、感光体帯電部材により転写残トナーが劣化されるかあるいは劣化が促進され、画像品質の低下を引き起こしやすいことが判明した。

【0037】劣化は、例えば、コロナ帯電器を感光体帯電部材として用いた場合、コロナ帯電器により発生した電離イオンが感光体表面に導かれ、感光体表面に付着することにより感光体表面が電位を持つ。このとき、感光体上に転写残トナーが存在すれば、コロナシャワーが晒されることにより、転写残トナーも同時に感光体の帯電極性と同極性に帯電される。これら電離イオンは化学的活性が非常に高いと考えられる。電離イオンが感光体表面を劣化させ、感光体表面が低抵抗化することにより、静電荷潜像が乱れやすい。所謂画像流れが発生しやすくなる。

【0038】帯電部材と感光体を接触させながら帯電を行う、直接帯電法においては、感光体の表面層に高分子成分を有する有機感光層を設けた場合には、その高分子成分の分子鎖切断が起こりやすい。

【0039】本発明者らは、現像同時クリーニングによるクリーナレス画像形成方法において、転写残トナーについてコロナシャワー又は放電の影響を検討したところ、感光体帯電部材を通過する転写残トナーが帯電極性制御される際、化学的影響を受けており、この影響により、耐久特性、画像品質特性に影響を与えていることが判明した。

【0040】従来は、クリーニングブレード又はクリーニングファープラシの如きクリーニング部材により、転写残トナーが感光体上からクリーニングされており、感光体の帯電の影響がトナーに及ぶことはなかったものと考えられる。このため、感光体上に存在する転写残トナーの帯電による化学的影響を考慮にいれた検討は行われていなかった。

【0041】しかし、現像同時クリーニングによるクリーナレス画像形成方法においては、感光体帯電部材の影響を受けた転写残トナーが現像器に回収され再利用されるため、これらの化学的影響を考慮にいれる必要がある。

【0042】本発明者らは、鋭意検討を行い、現像同時クリーニングによるクリーナレス画像形成方法において、トナー粒子中に残存モノマーが含有されているトナーを使用しても耐久特性、画像品質特性を向上させ得たものである。

【0043】残存モノマーによる作用は、以下のようなものと考えられる。

【0044】結着樹脂、着色剤、荷電制御剤を主たる成分とするトナーの場合、残存モノマーは、トナー粒子中に存在し、トナーのガラス転移点あるいはガラス転移点周辺の熱的挙動に影響を与える、モノマーは低分子量成分であるがためにトナー全体を可塑化する方向に動く。感光体の帯電工程の帯電に晒された残留トナーは、帯電工程で発生する活性種により、結着樹脂が帯電工程による影響を受け、樹脂分解物が生成し低分子量成分としてそのまま存在するか、分解物が更に重合反応をおこすか

のどちらかと思われる。一方トナー粒子中の残存モノマーは、感光体を帯電するための帯電工程により発生する活性種により、活性化するものと考えられる。

【0045】このように、トナー中には反応性低分子量成分が存在するため、これらが拮抗あるいは競合するものと考えられる。トナー粒子中に含まれる荷電制御剤も比較的電子授受に富む化合物であり、明瞭な原因の総ては掴みきれてはいないが、残存モノマー量とトナー粒子中反応性低分子量成分の拮抗、競合の関係が変化することが示唆されている。

【0046】トナー粒子の表面の特性が徐々に変化することにより、トナーの流動性、帯電性が変化し、耐久により画像濃度の変化、カブリの発生、フィルミング等の問題が生じやすい。トナー粒子中の残存モノマー量という観点から現象を解析すると、残存モノマーが1000ppm以下であれば耐久特性がよく、1000ppmを超えるトナーを用いると耐久特性及び画像特性が低下する。

【0047】トナー及び結着樹脂の製造方法に起因して、トナーの残存モノマー量は変動するが、トナーにある程度の残存モノマーが存在していた場合であっても現像同時クリーニングによるクリーナレス画像形成方法を良好に実施する方法が待望されている。トナー及び結着樹脂の製造の簡便性及び感光体へのトナーの付着抑制とトナーによる感光体の劣化抑制とを考慮すると、残存モノマー量は5～500ppm、より好ましくは10～300ppmが良い。

【0048】トナーの残存モノマーの測定方法は以下のとおりである。

【0049】残存モノマー量は、トナー0.2gをテトラヒドロフラン（THF）4mlに溶解し、ガスクロマトグラフィー（G.C.）にて以下の条件で内部標準法により測定する。

【0050】G.C. 条件

測定装置 : 島津GC-15A

キャリアガス : N<sub>2</sub>ガス, 2kg/cm<sup>2</sup>, 50ml/min, split比1:60, 線速度 30mm/sec

カラム : ULBON HR-1 50mm×0.25mm

昇温 : 50℃, 5min hold, 5℃/min, 100℃

10℃/min, 200℃ hold

試料量 : 2μl

標準試料 : トルエン

【0051】本発明においては、トナーの形状係数SF-1が100～180、SF-2が100～140を有するトナーが用いられる。さらに好ましくは、SF-1が100～140、より好ましくは100～130、SF-2が100～120、より好ましくは100～11

5である。この場合、転写効率が良く、転写トナー像のライン画像の真ん中部が白く抜ける中抜け現象に対しても効果がある。とくに中抜けに対する耐久特性が良好である。

【0052】本発明において、形状係数を示すSF-1とは、例えば日立製作所製FE-SEM(S-800)を用いて倍率500倍に拡大したトナー像を100個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介して例えばニコレ社画像解析装置(Luzex I I I)に導入し解析を行い、下式より算出し得られた値を形状係数SF-1と定義する。

【0053】

【数1】

$$SF-1 = \frac{(MXLNG)^2}{AREA} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

【0054】〔式中、MXLNGはトナー粒子の絶対最大長を示し、AREAはトナー粒子の投影面積を示す。〕

【0055】さらに、形状係数SF-2は、下記式より算出して得られた値をいう。

【0056】

【数2】

$$SF-2 = \frac{(PERI)^2}{AREA} \times \frac{1}{4\pi} \times 100$$

【0057】〔式中、PERIは、トナー粒子の周長を示し、AREAはトナー粒子の投影面積を示す。〕

【0058】形状係数SF-1はトナーの丸さの度合を示し、SF-2はトナー粒子の凹凸の度合を示す。

【0059】転写工程における転写効率を高めて、感光体上の転写残トナーの量を少なくし、感光体の帯電工程における転写残トナーの劣化を少なくするためには、感光体表面の水に対する接触角を85度以上(好ましくは90度以上)にし、トナー粒子の表面積が小さくなるようにSF-1及びSF-2の値を小さくして、球形に近づけるのが好ましい。

【0060】トナー粒子としては、重合法により生成されたトナー粒子を用いることが好ましい。特に、トナー粒子の表層部を重合法により形成したトナー粒子は、分散媒体中でモノマー組成物を重合することにより生成するため、トナー粒子の表面は、かなり平滑化されたものを得ることができる。平滑なトナー粒子は、尖った部分がないので電界が部分的に集中する傾向がない。感光体の帯電工程を経た転写残トナー粒子に凹凸がある場合、凸部分に感光体の帯電工程の影響が集中し、その部分が特異的に劣化しやすい。一方、トナー粒子の表面が、平滑であれば電界がトナー粒子の特定部分に集中しにくく、トナー粒子が劣化しにくい。SF-1が180を超えたり、SF-2が140を超えると、カブリが増えたり、耐久性が低下する。

【0061】トナーは、コア部分とシェル部分とを有す

るカプセル構造を有するトナー粒子を含有していることが好ましい。コア部分を低軟化点物質で形成し、シェル部分を重合法により形成することによりトナーの低温定着性を損なうことなく耐ブロッキング性を向上させ、トナー粒子表面を平滑化し、トナー粒子の形状を球形に近づけることが可能である。トナー粒子全体を重合法により調製するよりは、シェル部分のみを重合法により生成する方が、シェル部分の重合工程後の後処理工程において、トナー粒子に残存しているモノマーの量を所定量に調整することが可能である。

【0062】また、コア部分の主たる成分としては低軟化点物質を使用することが好ましい。ASTM D3418-8に準拠し測定されたDSC曲線における主体吸熱極大ピーク値(融点)が、温度40~90℃の範囲にある化合物が好ましい。極大ピーク値が40℃未満であると低軟化点物質の自己凝集力が弱くなり、結果として耐高温オフセット性が弱くなり好ましくない。一方極大ピーク値が、90℃を超えると定着温度が高くなり、好ましくない。更に直接重合方法によりトナー粒子を得る場合においては、吸熱極大ピーク値の温度が高いと水系媒体中で造粒中に低軟化点物質が析出してくるので好ましくない。

【0063】本発明の極大ピーク値の温度の測定には、例えばパーキンエルマー社製DSC-7を用いる。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。サンプルはアルミニウム製パンを用い対照用に空パンをセットし、昇温速度10℃/minで測定を行う。

【0064】低軟化点物質としては、パラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、フィッシュートロピッシュワックス、アミドワックス、高級脂肪酸、エステルワックス及びこれらの誘導体(例えばこれらのグラフト化合物又はブロック化合物等)が挙げられる。

【0065】低軟化点物質はトナー中へ5~30重量%添加することが好ましい。5重量%未満の添加では残存モノマーの除去に負担がかかりトナーの低熱定着性にも劣り、また30重量%を超える場合は、重合法による製造において造粒時にトナー粒子同士の合が起きやすく、粒度分布の広いものが生成しやすい。

【0066】トナー粒子表面を外添剤により、被覆することにより、感光体帯電部材による影響を外添剤で抑制する構成をとることが好ましい。その意味で、トナー粒子表面の外添剤被覆率が、5~99%さらに好ましくは、10~99%であることが好ましい。トナー粒子表面の外添剤被覆率は、粒径5nm以上の外添剤の粒子を対象とし、日立製作所製FE-SEM(S-800)を用い5万倍のトナー像を20個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介してニコレ社画像解析装置(Luzex I I I)に導入し解析を行い算出する。



【0067】本発明に使用されるトナーは、通常、重量平均粒径 $2\sim 12\mu\text{m}$ （好ましくは、 $3\sim 9\mu\text{m}$ ）を有する。

【0068】本発明に使用される外添剤としては、トナーに添加した時の耐久性の点から、トナー粒子の重量平均径の $1/10$ 以下の粒径であることが好ましい。この外添剤の粒径とは、電子顕微鏡におけるトナー粒子（5万倍）の表面観察により求めたその平均粒径を有する。外添剤としては、たとえば、以下のようなものが用いられる。

【0069】金属酸化物（酸化アルミニウム、酸化チタン、チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化マグネシウム、酸化クロム、酸化錫、酸化亜鉛、など）；窒化物（窒化ケイ素など）；炭化物（炭化ケイ素など）；金属塩（硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウムなど）；脂肪酸金属塩（ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなど）；カーボンブラック；シリカなどの微粉体が挙げられる。

【0070】これら外添剤は、トナー粒子100重量部に対し、0.01～10重量部が用いられ、好ましくは、0.05～5重量部が用いられる。これら外添剤は、単独で用いても、また、複数併用しても良い。疎水化処理を行った外添剤が、より好ましい。

【0071】トナーを製造する方法としては、樹脂、低軟化点物質からなる離型剤、着色剤、荷電制御剤等を加圧ニーダーやエクストルーダー又はメディア分散機を用い熔融混練して均一に分散せしめた後、混練物を冷却し、冷却物を機械的又はジェット気流下でターゲットに衝突させ、所望のトナー粒径に微粉砕化せしめた後、更に分級工程を経て粒度分布をシャープ化せしめてトナー粒子を生成する粉砕法によるトナー粒子の製造方法の他に、特公昭56-13945号公報等に記載のディスク又は多流体ノズルを用い熔融混合物を空气中に霧化して球状のトナー粒子を得る方法や、特公昭36-10231号公報、特開昭59-53856号公報、特開昭59-61842号公報に述べられている懸濁重合方法を用いて重合性モノマー組成物から直接トナー粒子を生成する方法や、重合性単量体には可溶で得られる重合体が不溶な水系有機溶剤を用い直接トナー粒子を生成する分散重合方法や、重合性単量体を水溶性極性重合開始剤存在下で直接重合してトナー粒子を生成するソープフリー重合法の如き乳化重合法を用いトナー粒子を製造することが可能である。

【0072】本発明においてはトナーの形状係数 $SF-1$ を $100\sim 180$ 、 $SF-2$ を $100\sim 140$ にコントロールでき、比較的容易に粒度分布がシャープで粒径 $4\sim 8\mu\text{m}$ の微粒子トナーが得られる常圧下での、または、加圧下での懸濁重合方法によるトナー粒子の生成が特に好ましい。低軟化点物質を内包化せしめる具体的方法としては、水系媒体中での材料の極性を主要重合性単

量体より低軟化点物質の方を小さく設定し、更に少量の極性の大きな樹脂又は重合性単量体を添加せしめることで低軟化点物質を外殻樹脂で被覆したコア／シェル構造を有するトナー粒子を生成することができる。トナー粒子の粒度分布制御や粒径の制御は、難水溶性の無機塩や保護コロイド作用をする分散剤の種類や添加量を変える方法や機械的攪拌装置の攪拌条件（例えばローターの周速、パス回数、攪拌羽根形状等）や反応容器形状又は、水系媒体中での固形分濃度を制御することにより所定のトナー粒子を得ることができる。

【0073】トナー粒子の断面を観察する方法としては、常温硬化性のエポキシ樹脂中にトナー粒子を十分分散させた後、温度 $40^\circ\text{C}$ の雰囲気中で2日間硬化させ得られた硬化物を四三酸化ルテニウム（必要により四三酸化オスミウムを併用）で染色を施した後、ダイヤモンド歯を備えたマイクロトームを用い薄片状のサンプルを切り出し透過電子顕微鏡（TEM）を用いてトナー粒子の断面を観察する方法が挙げられる。用いる低軟化点物質と外殻を構成する樹脂との若干の結晶化度の違いを利用して材料間のコントラストを付けるため四三酸化ルテニウム染色法を用いることが好ましい。

【0074】本発明に用いられる外殻を形成するための樹脂としては、スチレンー（メタ）アクリル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、スチレンーブタジエン共重合体が挙げられる。重合法により直接トナー粒子を得る方法においては、それらを形成するための単量体が用いられる。具体的にはスチレン；o（m-，p-）-メチルスチレン，m（p-）-エチルスチレンの如きスチレン系単量体；（メタ）アクリル酸メチル，（メタ）アクリル酸エチル，（メタ）アクリル酸プロピル，（メタ）アクリル酸ブチル，（メタ）アクリル酸オクチル，（メタ）アクリル酸ドデシル，（メタ）アクリル酸ステアリル，（メタ）アクリル酸ベヘニル，（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル，（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル，（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチルの如き（メタ）アクリル酸エステル系単量体；ブタジエン，イソプレン，シクロヘキセン，（メタ）アクリロニトリル，アクリル酸アミドの如きエン系単量体が好ましく用いられる。これらは、単独、または、一般的には出版物ポリマーハンドブック第2版I I I-P139～192（John Wiley.& Sons社製）に記載の理論ガラス転移温度（ $T_g$ ）が、 $40\sim 75^\circ\text{C}$ を示すように単量体を適宜混合して用いられる。理論ガラス転移温度が $40^\circ\text{C}$ 未満の場合にはトナーの保存安定性や耐久安定性の面から問題が生じやすく、一方 $75^\circ\text{C}$ を超える場合はトナーの定着点の上昇をもたらす。特にフルカラー画像を形成するためのカラートナーの場合においては各色トナーの定着時の混色性が低下し色再現性に乏しく、更にOHP画像の透明性が低下するため好ましくない。

【0075】外殻樹脂の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される。具体的なGPCの測定方法としては、予めトナーをソックスレー抽出器を用いトルエン溶剤で20時間抽出を行った後、ロータリーエバポレーターでトルエンを留去せしめ、更に低軟化点物質は溶解するが外殻樹脂は溶解しない有機溶剤（例えばクロロホルム等）を加え十分洗浄を行った後、テトラヒドロフラン（THF）に溶解した溶液を孔径が0.3 $\mu$ mの耐溶剤性メンブランフィルターでろ過したサンプルをウォーターズ社製150Cを用いて測定する。カラム構成は昭和電工製A-801、802、803、804、805、806、807を連結し標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子量分布を測定し得る。得られた樹脂成分の数平均分子量（Mn）は、5000～1,000,000が好ましく、重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）の比（Mw/Mn）は、2～100を示す外殻樹脂が好ましい。

【0076】コア/シェル構造を有するトナー粒子を製造する場合、外殻樹脂で低軟化点物質を内包化せしめるために外殻樹脂として更に極性樹脂を添加せしめることが特に好ましい。本発明に用いられる極性樹脂としては、スチレンと（メタ）アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、ポリエステル樹脂（例えば、飽和ポリエステル樹脂）、エポキシ樹脂が好ましく用いられる。該極性樹脂は、外殻樹脂又は重合性単量体と反応しうる不飽和基を分子中に含まないものが特に好ましい。不飽和基を有する極性樹脂を含む場合においては、外殻樹脂を形成するための重合性単量体と架橋反応が起き、フルカラー形成用トナーとしては、外殻樹脂が極めて高分子量になり、四色トナーの混色には不利となり好ましくない。

【0077】本発明においては、トナー粒子の表面にさらに最外殻樹脂層を設けても良い。

【0078】該最外殻樹脂層のガラス転移温度は、耐ブロッキング性のさらなる向上のため外殻樹脂層のガラス転移温度よりも高く設計されることが好ましい。さらに定着性を損なわない程度に最外殻樹脂層は架橋されていることが好ましい。該最外殻樹脂層には帯電性向上のため極性樹脂や荷電制御剤が含有されていることが好ましい。

【0079】該最外殻層を設ける方法としては、特に限定されるものではないが例えば以下のような方法が挙げられる。

【0080】1）重合反応後半または終了後、反応系中に必要に応じて、極性樹脂、荷電制御剤、架橋剤等を溶解、分散したモノマー組成物を添加し、重合粒子に吸着させ、重合開始剤を添加し重合を行う方法。

【0081】2）必要に応じて、極性樹脂、荷電制御剤、架橋剤等を含有したモノマー組成物から生成した乳化重合粒子またはソープフリー重合粒子を反応系中に添

加し、重合粒子表面に凝集させ、必要に応じて熱により固着させる方法。

【0082】3）必要に応じて、極性樹脂、荷電制御剤、架橋剤等を含有したモノマー組成物から生成した乳化重合粒子またはソープフリー重合粒子を乾式で機械的にトナー粒子表面に固着させる方法。

【0083】本発明に用いられる着色剤は、黒色着色剤としてカーボンブラック、磁性体、以下に示すイエロー着色剤/マゼンタ着色剤/シアン着色剤を混合して黒色に調色されたものが利用される。

【0084】イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168等が好適に用いられる。

【0085】マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48；2、48；3、48；4、57；1、81；1、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254が特に好ましい。

【0086】シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C. I. ピグメントブルー1、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、60、62、66等が特に好適に利用できる。

【0087】これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透明性、トナー粒子中への分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は、樹脂100重量部に対し1～20重量部使用するのが好ましい。

【0088】黒色着色剤として磁性体を用いた場合には、他の着色剤と異なり、樹脂100重量部に対し40～150重量部使用するのが好ましい。

【0089】荷電制御剤としては、公知のものが利用できる。無色でトナーの帯電スピードを速くし且つ一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。更に、トナー粒子を直接重合法を用いる場合には、重合阻害性が無く水分分散媒体への可溶化物の無い荷電制御剤が特に好ましい。具体的化合物としては、ネガ系荷電制御剤としてサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸の

如き芳香族カルボン酸の金属化合物；スルホン酸又はカルボン酸基を側鎖に持つ高分子型化合物；ホウ素化合物；尿素化合物；ケイ素化合物；カリークスアレーン等が挙げられる。ポジ系荷電制御剤として、四級アンモニウム塩；該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物；グアニジン化合物；イミダゾール化合物等が挙げられる。該荷電制御剤は樹脂100重量部に対し0.5～10重量部使用することが好ましい。しかしながら、本発明において荷電制御剤の添加は必須ではなく、二成分現像方法を用いた場合においては、キャリアーとの摩擦帯電を利用し、非磁性一成分ブレードコーティング現像方法を用いた場合においてもブレード部材やスリブ部材との摩擦帯電を積極的に利用することでトナー粒子中に必ずしも荷電制御剤を含む必要はない。

【0090】トナー粒子の製造方法として直接重合法を使用する場合には、重合開始剤として例えば、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドの如き過酸化系重合開始剤が用いられる。該重合開始剤の使用量は、目的とする重合度により変化するが、一般的には重合性単量体に対し0.5～20重量%用いられる。重合開始剤の種類は、重合法により若干異なるが、十時間半減期温度を参考に、単独又は混合して使用される。

【0091】重合度を制御するため公知の架橋剤、連鎖移動剤、重合禁止剤等を更に添加し用いても良い。

【0092】トナーを製造するのに懸濁重合を使用する場合には、用いる分散剤として無機系酸化物として、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等が挙げられる。有機化合物としては、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン等が挙げられる。これら分散剤は、重合性単量体100重量部に対して0.2～10.0重量部を使用することが好ましい。

【0093】これら分散剤は、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい均一な粒度を有する分散粒子を得るために、水の如き分散媒体中にて高速攪拌下にて該無機化合物の微粒子を生成しても良い。例えば、リン酸三

カルシウムの場合、高速攪拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合することでリン酸三カルシウムの微粒子を生成すると懸濁重合法に好ましい微粒状の分散剤を得ることができる。

【0094】これら分散剤の微細化の為に、0.001～0.1重量部の界面活性剤を併用してもよい。具体的には市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤が利用できる。例えば、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等が挙げられる。

【0095】トナー粒子を製造するのに直接重合法を用いる場合においては、以下の如き製造方法によってトナー粒子を製造することが可能である。

【0096】重合性単量体中に低軟化点物質からなる離型剤、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤その他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体組成物を、分散安定剤を含有する水相中に通常の攪拌機またはホモミキサー、ホモジナイザーの如き高剪断攪拌機により分散せしめる。好ましくは単量体組成物の液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度、攪拌時間を調整し、造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、一般的には50～90℃の温度に設定して重合を行うのが良い。重合反応後半に昇温しても良く、更に、本発明における画像形成方法における耐久性向上の目的で、未反応の重合性単量体、副生成物等を除去するために反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を反応系から留去しても良い。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄・濾過により回収し、乾燥する。懸濁重合法においては、通常単量体組成物100重量部に対して水300～3000重量部を分散媒体として使用するのが好ましい。

【0097】トナーの平均粒径及び粒度分布はコールターカウンターT A-I型あるいはコールターマルチサイザー（コールター社製）等を用いる方法で測定可能である。本発明においてはコールターマルチサイザー（コールター社製）を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科機製）及びPC9801パーソナルコンピュータ（NEC製）を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1% NaCl水溶液を調製する。たとえば、ISOTON R-II（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩）を0.1～5ml加え、更に測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行ない前記コールターマ

ルチサイザーによりアパチャーとして $100\mu\text{m}$ アパチャーを用いて、粒径 $2\mu\text{m}$ 以上のトナー粒子の体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出する。体積分布から求めた体積基準の重量平均粒径( $D_4$ :各チャンネルの中央値をチャンネルの代表値とする)と重量変動係数( $S_4$ )、個数分布から求めた個数基準の長さ平均粒径( $D_1$ )と長さ変動係数( $S_1$ )、及び体積分布から求めた重量基準の粗粉量(粒径 $8.00\mu\text{m}$ 以上)、個数分布から求めた個数基準の微粉量(粒径 $5\mu\text{m}$ 以下)を求める。

【0098】本発明は、感光体表面に離型性を付与して水に対する接触角 $\theta$ を $85$ 度以上にし、この効果により、転写残トナーの量を著しく減少させることができる。転写残トナーによる遮光がほとんどなくネガゴースト画像を本質的に防止できると共に、現像時に転写残トナーのクリーニング効率も向上し、ポジゴースト画像をも良好に防止する。

【0099】ゴースト画像の発生メカニズムは、以下のとおりである。転写残トナーによる遮光が特に問題となるのは、一枚の転写材に対し感光体表面が繰り返し使用される場合(つまり感光体一周分の長さが転写材の進行方向長さよりも短い場合)、転写残トナーが感光体上に存在する状態で帯電—露光—現像をしなければならないため、転写残トナーの存在する感光体表面部での電位が充分落ちきらず現像コントラストが不十分になるためである。反転現像については図9に示す如く周囲よりも画像濃度が低い、ネガゴーストとして画像上に現れる。一方、現像時に転写残トナーのクリーニング効果が不十分であれば、転写残トナーの存在する感光体表面上に、トナーが現像されるため周囲よりも濃度が高く、ポジゴーストが発生する。

【0100】感光体表面の水に対する接触角が $85$ 度以上(好ましくは、 $90$ 度以上)の感光体を用いることによって、トナーにモノマーが残存していても感光体表面の劣化及びトナーの劣化が防止されゴースト画像を良好に防止できる。 $85$ 度未満であると、感光体及びトナーが劣化しやすく、環境あるいは転写材の種類によってはゴースト画像が発生する場合がある。

【0101】本発明は、現像同時クリーニング方法において図10のパターン1～6に示す画素のドット再現性を損なうことがなく、グラフィック画像の階調性に優れた画像を提供する画像形成方法をも提供する。

【0102】本発明者らは本発明のさらに好ましい形態として、鋭意検討の末、図8に示す感光体の露光強度—表面電位特性曲線の $V_d$ の点と $(V_d + V_r)/2$ の点とを結ぶ直線の傾きに対し $1/20$ の傾きを持つ直線と該露光強度—表面電位特性曲線の接する点の露光強度以上であり、半減露光強度の5倍より少ない露光強度で静電荷潜像を形成することにより、現像同時クリーニング方法において、ドットの再現性が良く、階調性のあるグラ

フィック画像を得ることができる。

【0103】露光方法は、特に選ばないが、スポットの小径化、パワーの面からレーザーが好ましく用いられる。露光量が小さいとライン部に細り、又はかすれ等が生じやすく、半減露光量の5倍を超える場合、ゴースト画像は得られないが、孤立しているドットが潰れ階調性の低いグラフィック画像が生成するので好ましくない。

【0104】さらに、本発明においては、孤立しているドットの再現性という観点から、感光体の半減露光強度が、 $0.5\text{cJ}/\text{m}^2$ 以下であると、さらにドット再現性が良くなる。その理由は、転写残トナーの露光の遮りに対して、このような比較的高感度の感光体を用いることにより、比較的低感度のものよりも露光強度に対する電位変動が低下するためである。

【0105】これら、高感度の感光体を使用する作用効果として、接触角が $85$ 度以上の感光体を高感度化(つまり半減露光量が $0.5\text{cJ}/\text{m}^2$ 以下)とすると、更にゴーストの発生を抑制できるという相乗効果があり、 $200\text{g}/\text{m}^2$ 程度の厚紙に対してもゴーストのない画像形成が可能であり、現像同時クリーニング方法に更に好適に用いられる。さらには、転写性が低下するような条件下(例えば転写しにくい転写材又は高温高湿下)におけるゴースト発生防止に効果を発揮する。

【0106】感光体の露光強度—表面電位特性曲線の $V_d$ 点と $(V_d + V_r)/2$ 点を結ぶ直線の傾きに対し $1/20$ の傾きを持つ直線と該感光体特性曲線の接する点の露光強度以上であり、半減露光強度の5倍より少ない露光範囲を、半減露光量を単位露光量としたときの係数(露光範囲)/(半減露光量)

が大きい方が露光選択の余地が広く装置設計としては好ましい。この係数は $0.7$ 以上が好ましく、 $1.0$ 以上がさらに好ましい。

【0107】なお、本発明における電子写真感光体の露光強度—表面電位特性曲線は、実際に感光体を使用する装置のプロセス条件で測定された値に基づいて作成される。測定の方法は、表面電位計プローブを露光位置直後に配し、まず、露光のない場合の感光体電位を暗部電位 $V_d$ とし、次いで、露光強度を徐々に変化させ、その間の感光体表面電位を記録するというものである。半減露光強度は、感光体の表面電位が $V_d$ の半分、即ち $V_d/2$ となった時点での露光強度を意味する。また、半減露光強度の30倍の光量で露光したときの感光体の表面電位を残留電位 $V_r$ と定義する。

【0108】後述する感光体No. 1の露光強度—表面電位特性曲線を示し図8を参照しながら、より具体的に説明する。

【0109】感光体No. 1の感光体特性は電子写真装置としてレーザービームプリンタ(キヤノン製: LBP-860)を使用して測定した。プロセススピードは、 $70\text{mm}/\text{sec}$ である。静電荷潜像形成は、 $300\text{d}$

p i、2値とした。帯電ローラーに直流電圧が印加してある。

【0110】感光体特性の測定では、レーザー光量（約780nm）の量を変化させその電位をモニタすることにより行った。このとき、レーザー露光は、副走査方向は連続照射により、全面を露光している。

【0111】感光体No. 1において、変化した表面電位を測定し、さらに、種々の露光強度における表面電位を測定し、露光強度-表面電位特性曲線を作成する。

【0112】図8のグラフに示すとおり、感光体No. 1の暗部電位 ( $V_d$ ) は-700Vであり、残留電位 ( $V_r$ ) は-60Vである。したがって、( $V_d + V_r$ ) / 2は-380Vであり、その時の露光強度は0.11 cJ/m<sup>2</sup>であることから、電位-700Vと電位-380Vの2点を結ぶ直線の傾きは、約2900V m<sup>2</sup>/cJである。したがって傾き2900V m<sup>2</sup>/cJの1/20の値は、145V m<sup>2</sup>/cJである。傾き145V m<sup>2</sup>/cJの直線と露光強度-表面電位特性曲線との接点は0.43 cJ/m<sup>2</sup>である。一方、感光体No. 1の暗部電位 ( $V_d$ ) の1/2の電位は-350Vであり、その時の露光強度（すなわち、半減露光強度）は、0.12 cJ/m<sup>2</sup>であることから、半減露光強度の5倍は、0.60 cJ/m<sup>2</sup>である。したがって、感光体No. 1は、0.43乃至0.60 cJ/m<sup>2</sup>の露光強度で明部電位 ( $V_i$ ) を-100V前後にすることが好ましい。

【0113】本発明に用いられる感光体は、感光体表面が高分子結着剤を主体として構成される場合に有効である。例えば、アモルファスシリコンの如き無機感光体の上に樹脂を主体とした保護膜を設ける場合、機能分離型有機感光体の電荷輸送層として、電荷輸送剤と樹脂とで形成された表面層をもつ場合、さらに電荷輸送層上に保護層を設ける場合が挙げられる。

【0114】このような最外層に離型性を付与する手段としては、下記のものが挙げられる。(i) 最外層を構成する樹脂自体に表面エネルギーの低いものを用いる。

(ii) 撥水又は親油性を付与するような添加剤を最外層に加える。(iii) 高い離型性を有する材料を粉体状にして最外層中に分散する。(i) の場合は、樹脂の構造中にフッ素含有基又は/及びシリコン含有基等を導入することにより達成し得る。(ii) の場合は、添加剤として界面活性剤を使用することにより達成し得る。

(iii) の場合は、フッ素原子を含む化合物（例えば、ポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ化カーボン等）がその材料として挙げられる。この中でも特にポリ四フッ化エチレン粉体が好適である。本発明においては、含フッ素樹脂の如き離型性粉体を最外層中に分散することが好適である。

【0115】電子写真用感光体は、表面にフッ素原子及び/あるいはケイ素原子を有する物質が存在し、かつ、

X線光電子分光測定 (XPS) によるその比が

$$F/C = 0.03 \sim 1.00$$

$$Si/C = 0.03 \sim 1.00$$

であることが好ましい。

【0116】フッ素元素を有する材料を含有した感光体においては、実質的に誘電率が低下している場合、少量の帯電電流量にて所望の電位が得られ、これが、転写残トナーへの影響を薄める効果がある。ケイ素元素を有する材料を含有する感光体は、ケイ素含有物は、表面近傍に存在し現像部分での転写残トナーの回収効率を上げる作用があり、同じトナー粒子が繰り返し感光体帯電器に晒される頻度を低下させるという効果により、トナー劣化防止効果がある。ケイ素元素を含有する材料における効果は、フッ素元素を含有する材料を有する感光体についても同様な効果がある。

【0117】具体的には、少なくともバインダー樹脂に、並びにフッ素置換化合物及び/あるいは含シリコン化合物を含有させて表面層を形成する。フッ素置換化合物及び/あるいは含シリコン化合物を2種以上使用し、1種は前記バインダーと非相溶性であり、もう1種は前記バインダーと相溶もしくは乳化可能であるものを使用しても良い。2種のフッ素置換化合物及び/あるいは含シリコン化合物は、共存することで感光体表面に均一に含有される。これにより電子写真感光体は、表面エネルギーが低下し前記課題をさらに良好に解決することが可能である。

【0118】F/Cの比又はSi/Cの比は、0.03未満では表面エネルギーの低下効果が薄く、1.00を超えると膜強度の低下や下層との接着性の低下を引き起こしやすい。

【0119】感光体は、導電性基体上に少なくとも感光層を有し、前記感光層の表面層が少なくともバインダー樹脂、並びにフッ素置換化合物及び/あるいは含シリコン化合物を含有させて表面層を形成することが好ましい。

【0120】フッ素置換化合物としては、フッ化カーボン；テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、パーフルオロアルキルビニルエーテルの如き含フッ素モノマーの重合体又は共重合体、及びそれらを分子内に含有するグラフトポリマー、ブロックポリマー；含フッ素界面活性剤等が挙げられる。非相溶かつ粉体状のフッ素置換化合物の場合、その粒径は0.01~5μmの範囲が好ましく、その平均分子量は3,000~5,000,000が好ましい。

【0121】含シリコン化合物としては、モノメチルシロキサン三次元架橋物、ジメチルシロキサンモノメチルシロキサン三次元架橋物、超高分子量ポリジメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサンセグメントを含有

するブロックポリマー、グラフトポリマー；含ケイ素界面活性剤；含ケイ素マクロモノマー、末端修飾ポリジメチルシロキサン等が挙げられる。三次元架橋物の場合、微粒子の形状で用いられ粒径は0.01～5μmの範囲が好ましい。ポリジメチルシロキサン化合物の場合、その平均分子量は3,000～5,000,000が好ましい。微粒子状の場合は、バインダー樹脂に感光層組成物として分散される。分散の方法としては、サンドミル、ボールミル、ロールミル、ホモジナイザー、ナノマイザー、ペイントシェイカー、超音波分散等が使用される。フッ素置換化合物及び／あるいは含シリコン化合物の含有量は、感光体の最表面層において1～70重量%が好ましく、更に好ましくは2～55重量%である。1重量%未満では表面エネルギーの低下やゴースト防止効果が低く、70重量%を超えると表面層の膜強度が低下したり、感光体への入射光量が低下しやすい。

【0122】フッ素置換化合物及び／あるいは含シリコン化合物を分散するバインダー樹脂としては、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアクリレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリサルホン、ポリアリルエーテル、ポリアセタール、ナイロン、フェノール樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、アリル樹脂、アルキッド樹脂、ブチラール樹脂等が挙げられる。更に、反応性のエポキシ化合物、(メタ)アクリルモノマーやオリゴマーも混合後硬化して用いることが可能である。

【0123】感光層は、単層または積層構造を有する。単層構造の場合、光キャリアの生成及び移動は同一層中で行われフッ素置換化合物及び／あるいは含シリコン化合物は最表面層であるこの層に含有される。積層構造の場合、光キャリアを生成する電荷発生層と、キャリアが移動する電荷輸送層とが積層される。表面層を形成するのは電荷発生層または、電荷輸送層どちらでも良い。いずれにしても、フッ素置換化合物及び／あるいは含シリコン化合物は最表面層を形成する層に含有される。単層感光層は5～100μmの厚さが好ましく、より好ましくは10～60μmである。電荷発生材料や電荷輸送材料の含有量は20～80重量%が良く、より好ましくは30～70重量%である。積層型感光体においては、電荷発生層の膜厚は0.001～6μmが好ましく、より好ましくは0.01～2μmである。積層型感光体の電荷発生材料の量は10～100重量%が好ましく、より好ましくは40～100重量%である。積層型感光体の電荷輸送層の膜厚は5～100μmが好ましく、より好ましくは10～60μmである。積層型感光体の電荷輸送材料の量は20～80重量%が好ましく、より好ましくは30～70重量%である。

【0124】電荷発生材料としては、フタロシアニン顔

料、多環キノロン顔料、アゾ顔料、ペリレン顔料、インジゴ顔料、キナクリドン顔料、アズレニウム塩染料、スクアリリウム染料、シアニン染料、ピリリウム染料、チオピリリウム染料、キサンテン色素、キノンイミン色素、トリフェニルメタン色素、スチリル色素、セレン、セレンーテルル、アモルファスシリコン、硫化カドミウム等が挙げられる。電荷輸送材料としては、ビレン化合物、カルバゾール化合物、ヒドラゾン化合物、N、N-ジアルキルアニリン化合物、ジフェニルアミン化合物、トリフェニルアミン化合物、トリフェニルメタン化合物、ピラゾリン化合物、スチリル化合物、スチルベン化合物等が挙げられる。

【0125】電子写真感光体は、感光層の上に保護層を積層してもよい。保護層の膜厚は0.01～20μmが好ましく、より好ましくは0.1～10μmである。保護層には前述した電荷発生材料または電荷輸送材料や、金属及びその酸化物、窒化物、塩、合金、さらにはカーボン等の導電材料等を含有してもよい。フッ素置換化合物及び／あるいは含シリコン化合物は最表面層である保護層にも含まれる。保護層に用いるバインダー樹脂としては、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアクリレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリサルホン、ポリアリルエーテル、ポリアセタール、ナイロン、フェノール樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、アリル樹脂、アルキッド樹脂、ブチラール樹脂等が挙げられる。更に、反応性のエポキシ化合物、(メタ)アクリルモノマーやオリゴマーも混合後硬化して用いることが可能である。

【0126】電子写真感光体に用いられる導電性基体を形成するための材料としては、鉄、銅、ニッケル、アルミニウム、チタン、スズ、アンチモン、インジウム、鉛、亜鉛、金、銀の如き金属；それらの合金；それらの酸化物；カーボン、導電性樹脂などが使用可能である。形状としては円筒形、ベルト状やシート状が挙げられる。導電性基体を形成するための導電性材料は、成型加工されても良く、塗料として塗布したり、蒸着してもよい。導電性基体と感光層との間に、下引層を設けてもよい。下引層は主にバインダー樹脂から形成されるが、前記導電性材料やアクセプターを含有してもよい。下引層を形成するバインダー樹脂としては、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアクリレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリサルホン、ポリアリルエーテル、ポリアセタール、ナイロン、フェノール樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、アリル樹脂、アルキッド樹脂、ブチラール樹脂等が挙げられる。

【0127】電子写真感光体を製造するための方法とし

ては、蒸着、塗布などの方法が用いられる。塗布にはバーコーター、ナイフコーター、ロールコーター、アトライター、スプレー、浸漬塗布、静電塗布、粉体塗布等が用いられる。

【0128】感光体の帯電方法としては、コロトロンあるいは、スコトロンの如きコロナ帯電方法が用いられるほか、ピン電極を用いた方法も使用できる。さらに、直接帯電法も同様に使用できる。

【0129】感光体を直接帯電するための接触帯電部材としては、ブラシ、ローラーまたはブレードが挙げられる。ローラー又はブレードの場合、導電性基体として、鉄、銅、ステンレスの如き金属；カーボン分散樹脂；金属粉末あるいは金属酸化物粉末分散樹脂が用いられる。その形状としては、棒状、板状が挙げられる。

【0130】例えば、接触帯電部材が弾性ローラーの場合、導電性基体上に弾性層、導電層、抵抗層を設けたものが用いられる。弾性層としては、クロロブレンゴム、イソブレンゴム、EPDMゴム、ポリウレタンゴム、エポキシゴム、ブチルゴムの如きゴム層又はそれらのスポンジ層；スチレン-ブタジエンサーモプラスチックエラストマー、ポリウレタン系サーモプラスチックエラストマー、ポリエステル系サーモプラスチックエラストマー、エチレン-酢ビサーモプラスチックエラストマーの如きサーモプラスチックエラストマーの層が挙げられる。導電層の体積抵抗率は、 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、好ましくは $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下が良い。例えば、金属蒸着膜、導電性粒子分散樹脂層、導電性樹脂層が導電層として用いられる。具体例としては、アルミニウム、インジウム、ニッケル、銅、鉄の如き金属の蒸着膜；カーボン、アルミニウム、ニッケル、酸化チタンの如き導電性粒子をウレタン、ポリエステル、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体、ポリメタクリル酸メチルの如き樹脂中に分散した組成物で形成した層が挙げられる。導電性樹脂としては、四級アンモニウム塩含有ポリメタクリル酸メチル、ポリビニルアニリン、ポリビニルピロール、ポリジアセチレン、ポリエチレンイミンなどが挙げられる。抵抗層は、体積抵抗率が $10^6 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ の層であり、半導性樹脂、導電性粒子分散絶縁樹脂等を用いることができる。半導性樹脂としては、エチルセルロース、ニトロセルロース、メトキシメチル化ナイロン、エトキシメチル化ナイロン、共重合ナイロン、ポリビニルヒドリン、カゼイン等の樹脂が用いられる。導電性粒子分散樹脂の例としては、カーボン、アルミニウム、酸化インジウム、酸化チタンの如き導電性粒子をウレタン、ポリエステル、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体ポリメタクリル酸メチルの如き絶縁性樹脂中に少量分散したものが挙げられる。

【0131】接触帯電部材としてのブラシは、一般に用いられている繊維に導電材を分散させて抵抗調整されたものが用いられる。繊維としては、ナイロン、アクリ

ル、レーヨン、ポリカーボネート、ポリエステル等の如き樹脂の繊維が挙げられる。導電材料としては、銅、ニッケル、鉄、アルミニウム、金、銀の如き金属；酸化鉄、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化チタンの如き金属酸化物；カーボンブラック等の導電粉が挙げられる。導電粉は必要に応じ疎水化又は抵抗調整の目的で表面処理が施されていてもよい。これら導電粉は、分散性や生産性を考慮して選択される。接触帯電ブラシは、繊維の太さが $1 \sim 20$ デニール（繊維径 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ ）、繊維の長さが $1 \sim 15 \text{mm}$ 、ブラシ密度が1平方インチ当たり1万 $\sim 30$ 万本（1平方メートル当り $1.5 \times 10^7 \sim 4.5 \times 10^8$ 本）のものが好ましく用いられる。

【0132】本発明の画像形成方法に適用可能な接触転写工程について説明する。

【0133】静電荷潜像担持体である感光体と転写材を介して転写手段を当接しながらトナー画像を転写材に静電転写する。転写手段の当接圧力としては、線圧が $3 \text{g/cm}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $20 \text{g/cm}$ 以上である。

【0134】当接圧力としての線圧が $3 \text{g/cm}$ 未満であると、転写材の搬送ずれや転写不良の発生が起りやすくなるため好ましくない。

【0135】接触転写工程における転写手段としては、転写ローラーあるいは転写ベルトを有する装置が使用される。転写ローラーは少なくとも芯金と導電性弾性層とを有する。導電性弾性層はカーボンの如き導電材を分散させたポリウレタンやEPDMゴムが使用され、体積抵抗 $10^6 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ を有する。

【0136】本発明に用いられる現像方法として、反転現像方法が好ましく用いられる。二成分磁気ブラシ現像方法を用いる場合は、磁性キャリアとして、磁性フェライト粒子、マグネタイト粒子、鉄粉あるいは、それらをアクリル樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂の如き樹脂でコーティングしたものが用いられる。このとき、現像時あるいは現像前後の空白時には、直流あるいは交流成分のバイアスを現像剤担持体に印加し、感光体上の転写残トナーを回収できるような電位に制御される。このとき直流成分は、明部電位と暗部電位の間に位置するように設定するのが好ましい。

【0137】一成分系現像剤として、現像剤担持体である弾性ローラー表面にトナーをコーティングしこれを感光体表面と接触させる方法も用いられる。トナーは磁性トナー又は非磁性トナーのどちらでも良い。このとき、トナーを介して、感光体と感光体表面に対向する弾性ローラー間に働く電界によって現像と同時にクリーニングを行なうために、弾性ローラー表面あるいは、表面近傍が電位をもち、感光体表面と弾性ローラー表面との狭い間隙で電界を有する必要がある。このため、弾性ローラーの弾性ゴム層が中抵抗領域に抵抗制御されて感光体

表面との導通を防ぎつつ電界を保つか、または導電性ローラーの表面層に薄層の絶縁層を設ける方法が利用できる。さらには、導電性ローラー上に感光体表面と接する外側を絶縁性物質により被覆した導電性樹脂スリーブあるいは、絶縁性スリーブで感光体表面と接しない内側に導電層を設けた構成も可能である。

【0138】一成分接触現像法を用いた場合、トナーを担持するローラー表面と感光体の回転方向と同方向に回転していてもよいし、逆方向に回転していてもよい。その回転が同方向である場合感光体の周速に対して、周速比で100%以上（好ましくは110%以上）が好ましい。100%未満であると、画像品位が低下しやすい。周速比が高まれば高まるほど、現像部位に供給されるトナーの量は多く、静電荷潜像に対しトナーの脱着頻度が多くなり、不要な部分は掻き落とされ必要な部分にはトナーが付与されるという繰り返しにより、静電荷潜像に忠実な画像が得られる。現像同時クリーニングという観点では、感光体上に密着した転写残トナーを感光体表面と現像剤担持体との周速差により物理的に引き剥がし電界により回収するという効果も期待できることから、周速比は高いほど転写残トナーの回収には都合がよい。

【0139】以下、トナーおよび感光体ドラムの具体的な製造方法、実施例、比較例をもって本発明をさらに詳細に説明する。以下の配合における部数は重量部である。

#### 【0140】

【実施例】図1～4を参照しながら、本発明の画像形成方法を説明する。

【0141】図1は、クリーニングブレード等を有するクリーニングユニットを除去したプロセスカートリッジを有する画像形成装置を模式的に示した図である。接触帯電手段である帯電ローラ31により感光体36を帯電し、レーザー光40で画像部分を露光して静電荷潜像を形成する。現像器32にあるトナー30をトナー塗布ローラ35及び塗布ブレード34により現像剤担持体34上に塗布し、現像剤担持体34上のトナーで感光体36の静電荷潜像を反転現像法により現像し、トナー画像を感光体36上に形成する。現像剤担持体34にはバイアス印加手段41により少なくとも直流バイアスが印加される。感光体36上のトナー画像は搬送されて来る転写材38上へ、バイアス印加手段42によりバイアスが印加されている転写手段である転写ローラ37により転写され、転写材上のトナー画像は、加熱ローラと加圧ローラとを有する加熱加圧定着手段43により定着される。

【0142】本発明においては、感光体36として感光体表面の水に対する接触角が85度以上（好ましくは90度以上）である感光体を使用し且つトナーの形状係数SF-1が100～180（好ましくは、100～140）であり、SF-2が100～140（好ましくは、100～120）であるトナーを使用しているので、転

写効率は従来よりも優れており、感光体36上の転写残トナーは少ない。転写工程後の感光体36上の転写残トナーは、ブレードクリーニング手段の如きクリーニング手段によりクリーニング工程を経由することなく、帯電ローラ31の所まで搬送される。転写残トナーを有する感光体36は、再度、帯電ローラ31で帯電され、帯電後にレーザー光40の露光により静電荷潜像が形成される。転写残トナーを有する感光体36は、現像剤担持体34上のトナーによる静電荷潜像の現像とともに、転写残トナーの現像剤担持体34への回収がおこなわれる。現像同時クリーニング工程後の感光体36上のトナー画像は、転写ローラ37により搬送されてくる転写材38上に転写され、転写工程後の感光体36は、帯電ローラ31により再度帯電され、以後同様な工程が繰り返し実施される。

【0143】反転現像方法において、現像同時クリーニングを実施するための好ましい現像条件としては、感光体表面の暗部電位（ $V_d$ ）と明部電位（ $V_1$ ）とトナー担持体に印加される直流バイアス（ $V_{DC}$ ）とが、 $|V_d - V_{DC}| > |V_1 - V_{DC}|$  の関係を満足するように設定するのが良い。より好ましくは、 $|V_d - V_{DC}|$  の値が  $|V_1 - V_{DC}|$  の値よりも10V以上大きい方が良い。

【0144】図2は、クリーナーのクリーニングブレードを取りはずしたプロセスカートリッジを有する画像形成方法を模式的に示した図である。帯電ローラ31には、不織布の如き材料で形成された帯電ローラ用のクリーニング部材39が設けられている。

【0145】図3に、磁気ブラシ現像用二成分系現像剤を使用する現像器を有する画像形成装置を模式的に示した図である。

【0146】図3において、感光体2の帯電手段であるコロナ帯電器5（感光体2とは非接触）で感光体2を帯電し、アナログ露光又はレーザー光による露光6により、感光体2に静電荷潜像を形成する。現像器15の現像剤担持体1上のトナーと磁性キャリアとを有する二成分系現像剤で形成された磁気ブラシを感光体2と接触させて、反転現像法により感光体2の静電荷潜像を現像してトナー画像を形成する。現像剤担持体1にはバイアス印加手段により少なくとも直流バイアスが印加される。感光体2上のトナー画像は、搬送されてくる転写材4へ、転写手段である転写コロナ帯電器3（感光体2とは非接触）により転写される。除電手段10で除電後に、転写材4上のトナー画像は、ヒータ8を内包する加熱ローラ7と加圧ローラ9とを有する加熱加圧定着手段により転写材4に定着される。図3に示す転写工程においても、感光体2として感光体表面の水に対する接触角が85度以上（好ましくは、90度以上）である感光体を使用し、且つ、トナーの形状係数SF-1が100～180（好ましくは、100～140）であり、SF-2が100～140（好ましくは、100～120）である



トナーを使用しているため、転写効率は従来よりも優れており、感光体2上の転写残トナーは少ない。転写工程後の感光体2上の転写残トナーは、クリーニング工程を経由することはない。イレース露光11により除電された感光体2は、再度コロナ帯電器5で帯電され、露光6により静電荷潜像を形成する。転写残トナーを有する感光体2は、現像剤担持体1上の磁気ブラシによる静電荷潜像の現像とともに、転写残トナーの現像剤担持体1への回収がおこなわれる。現像同時クリーニング工程後の感光体2上のトナー画像是、搬送されてくる転写材4上

10 へ転写コロナ帯電器3により転写され、転写工程後の感光体2は、イレース露光11で除電され、コロナ帯電器5で再度帯電され、以後同様な工程が繰り返し実施される。

【0147】図4に、図3の現像部の拡大図を示す。図4において、感光体2と、現像剤担持体1上の二成分系現像剤20で形成されている磁気ブラシと接触している。

【0148】現像剤担持体1は、例えばアルミニウム、SUS316の如き非磁性材料で構成されている。現像剤担持体1は現像器15の左下方壁に容器長手方向に形成した横長開口に右略半周面を現像器15内へ突入させ、左略半周面を容器外へ露出させて回転自在に軸受けさせて横設してあり、矢印方向に回転駆動される。

【0149】現像剤担持体1内に挿入し図示の位置姿勢に位置決め保持した固定磁界発生手段としての固定の永久磁石（マグネット）であり、現像剤担持体1が回転駆動されてもこの磁石24は図示の位置・姿勢にそのまま固定保持される。この磁石24はN極の磁極22、25及び26を有し、S極の磁極21及び23の5磁極を有する。磁石24は永久磁石に代えて電磁石を配設してもよい。

【0150】13は現像剤担持体1を配設した現像剤供給器開口の上縁側に、基部を容器側壁に固定した現像剤規制部材としての非磁性ブレードであり、例えばSUS316を横断面路図の如くL字形に曲げ加工したものである。

【0151】14は非磁性ブレード（現像剤規制部材）13の下面側に上面を接触させ前端面を現像剤案内面とした磁性キャリア限定部材である。非磁性ブレード13及び磁性キャリア返し部材14などによって構成される部分が規制部である。

【0152】20はトナー及び磁性キャリアを有する現像剤層である。16は非磁性トナーである。

スチレン（モノマー）

n-ブチルアクリレート（モノマー）

C. I. ピグメントブルー15:3（着色剤）

ジアルキルサルチル酸金属化合物（負荷電性制御剤）

飽和ポリエステル（極性レジン）

（酸価14、ピーク分子量8000）

【0153】27はトナー濃度検出センサー（不図示）によって得られる出力に応じて作動するトナー補給ローラーである。センサーとしては、現像剤の体積検知方式、圧電素子、インダクタンス変化検知素子、交番バイアスを利用したアンテナ方式、光学濃度を検知する方式を利用することができる。該ローラーの回転または停止によって非磁性トナー16の補給を行う。トナー16が補給されたフレッシュな現像剤は現像剤搬送ローラ17によって搬送されながら混合及び攪拌される。従ってこの搬送中において補給されたトナーにトリボ付与が行われる。18はしきり板で現像器の長手方向両端部において切り欠かれており、この部分でスクリュウ17によって搬送されたフレッシュな現像剤がスクリュウ19へ受け渡される。

【0154】N磁極26は搬送極である。現像後の回収現像剤を容器内に回収し、さらに容器内の現像剤を規制部まで搬送する。

【0155】N磁極26付近では、現像剤担持体1に近接して設けたスクリュウ19によって搬送されてきたフレッシュな現像剤と現像後の回収現像剤とを交換する。

【0156】非磁性ブレード13の端部と現像剤担持体1面との距離dは100~900 $\mu$ m、好ましくは150~800 $\mu$ mである。この距離が100 $\mu$ mより小さいとキャリア粒子がこの間に詰まり現像剤層にムラを生じやすいと共に良好な現像を行うのに必要な現像剤を塗布することが出来ず濃度の薄いムラの多い現像画像しか得られない場合がある。一方、この距離が900 $\mu$ mより大きいと現像剤担持体1上へ塗布される現像剤量が増加し所定の現像剤層厚の規制が行えず、潜像担持体への磁性粒子付着が多くなると共に現像剤の循環、現像剤限定部材14による現像規制が弱まりトナーのトリボが不足しカブリやすくなる傾向がある。

【0157】現像剤担持体1上の現像剤層の厚さを、現像剤担持体1と感光体2との対向空隙距離よりも若干大きくすることが好ましい。この距離は、50~800 $\mu$ m（より好ましくは、100~700 $\mu$ m）が良い。

#### 【0158】重合トナーの製造例A

イオン交換水710部に、0.1M- $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 水溶液450部を投入し、60℃に加温した後、TKホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、回転数12000rpmにて攪拌した。これに1.0M- $\text{CaCl}_2$ 水溶液68部を徐々に添加し、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の微粒子を含む水系媒体を得た。

【0159】一方、

165部

35部

15部

3部

10部

エステルワックス (融点70℃) (離型剤)

50部

【0160】上記材料を60℃に加温し、TK式ホモミキサー (特殊機化工業製) を用いて、12000rpmにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤2, 2'-アゾビス (2, 4-ジチルパレロニトリル) 10部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0161】前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、温度60℃、窒素ガス雰囲気下において、TK式ホモミキサーにて10000rpmで10分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、80℃に昇温し、10時間反応させた。重合反応終了後、減圧下で残存モノマーを留去し、冷却後、塩酸を加えリン酸カルシウムを溶解させた後、

ろ過、水洗、乾燥をして、懸濁重合法により生成した重量平均径約7.5μmの粒度分布がシャープなシアンカラートナー粒子を得た。

【0162】得られたシアンカラートナー粒子100部に対して、BET法による比表面積が200m<sup>2</sup>/gである疎水性シリカ微粉体を外添し、非磁性のシアントナーAを得た。得られたシアントナーAの物性を表1に示した。このシアントナーA5部と、アクリル樹脂コートされた磁性フェライトキャリア (平均粒径40μm) 95部とを混合し、二成分系現像剤Aとした。

【0163】

#### 重合トナーの製造例B

スチレン (モノマー)	165部
n-ブチルアクリレート (モノマー)	35部
C. I. ピグメントブルー15:3 (着色剤)	15部
ジアルキルサリチル酸金属化合物 (負荷電性制御剤)	3部
飽和ポリエステル (極性レジン)	10部
(酸価14, ピーク分子量8000)	

【0164】上記処方を60℃に加温し、TK式ホモミキサーを用いて、12000rpmにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤2, 2'-アゾビス (2, 4-ジチルパレロニトリル) 10部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0165】製造例Aで用いたのと同様な水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、60℃、窒素ガス雰囲気下において、TK式ホモミキサーにて10000rpmで10分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、80℃に昇温し、10時間反応させた。重合反応終了後、製造例Aと同様な減圧下で残存モノマーを留去し、冷却後、塩酸を

加えリン酸カルシウムを溶解させた後、ろ過、水洗、乾燥をして、重量平均径約7.9μmの粒度分布がシャープなシアントナー粒子を得た。

【0166】得られたシアントナー粒子100部に対して、BET法による比表面積が200m<sup>2</sup>/gである疎水性シリカ微粉体を外添し、非磁性のシアントナーBを得た。得られたシアントナーBの物性を表1に示した。このシアントナーB5部と、アクリル樹脂コートされた磁性フェライトキャリア (平均粒径40μm) 95部とを混合し、二成分系現像剤Bとした。

【0167】

#### 重合トナーの製造例C

スチレン (モノマー)	165部
n-ブチルアクリレート (モノマー)	35部
カーボンブラック (着色剤)	15部
ジアルキルサリチル酸金属化合物 (負荷電性制御剤)	5部
飽和ポリエステル (極性レジン)	10部
(酸価14, ピーク分子量8000)	

パラフィンワックス (融点60℃) (離型剤)

30部

【0168】上記材料を60℃に加温し、TK式ホモミキサーを用いて、12000rpmにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤2, 2'-アゾビス (2, 4-ジチルパレロニトリル) 10部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0169】製造例Aで用いたのと同様な水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、60℃、窒素ガス雰囲気下において、TK式ホモミキサーにて10000rpmで20分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、80℃に昇温

し、10時間反応させた。重合反応終了後、製造例Aと同様な減圧下で残存モノマーを留去し、冷却後、塩酸を加えリン酸カルシウムを溶解させた後、ろ過、水洗、乾燥をして、重量平均径約7.2μmの粒度分布のシャープな黒色トナー粒子を得た。

【0170】得られた黒色トナー粒子100部と、BET法による比表面積が200m<sup>2</sup>/gである疎水性シリカ微粉体を外添し、非磁性の黒色トナーCを得た。得られた黒色トナーCの物性を表1に示した。この黒色トナーC5部と、アクリル樹脂コートされた磁性フェライト

キャリア（平均粒径 $40\mu\text{m}$ ）95部とを混合し、二成分系現像剤Cとした。

【0171】

重合トナーの製造例D（比較例）

スチレン（モノマー）	165部
n-ブチルアクリレート（モノマー）	35部
カーボンブラック（着色剤）	15部
ジアルキルサリチル酸金属化合物（負荷電性制御剤）	3部
飽和ポリエステル（極性レジン）	10部
（酸価14，ピーク分子量8000）	

【0172】上記材料を $60^{\circ}\text{C}$ に加熱し、TK式ホモミキサーを用いて、 $12000\text{rpm}$ にて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤2，2'-アゾビス（2，4-ジチルパレロニトリル）10部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0173】製造例Aで用いたのと同様な水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、 $60^{\circ}\text{C}$ ， $\text{N}_2$ 雰囲気において、TK式ホモミキサーにて $10000\text{rpm}$ で10分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、 $60^{\circ}\text{C}$ に昇温し、6時間反応させた。重合反応終了後、冷却し、塩酸を加えリン酸カルシウムを溶解させた後、ろ過、水洗、乾燥をして、重量平均径約 $7.4\mu\text{m}$ の粒度分布のシャープな黒色トナー粒子を得た。

【0174】得られた黒色トナー粒子100部と、BET法による比表面積が $200\text{m}^2/\text{g}$ である疎水性シリカ微粉体を外添し、非磁性の黒色トナーDを得た。得られた黒色トナーDの物性を表1に示した。この黒色トナーD5部と、アクリル樹脂コートされた磁性フェライトキャリア（平均粒径 $40\mu\text{m}$ ）95部を混合し、二成分系現像剤Dとした。

【0175】粉砕トナーの製造例E

四つ口フラスコに、窒素置換した水180部とポリビニルアルコールの0.2重量%水溶液20部を投入したのちに、スチレン77部、アクリル酸-n-ブチル22部、ベンゾイルパーオキサイド1.4部、ジビニルベンゼン0.2部を加え、攪拌し懸濁液とした。その後、フラスコ内を窒素で置換した後に、 $80^{\circ}\text{C}$ に昇温し同温度に10時間保持し重合反応を行って架橋スチレン-n-ブチルアクリレート共重合体を得た。

【0176】該共重合体を水洗した後に、温度を $65^{\circ}\text{C}$ に保ちつつ減圧環境にて乾燥した。

【0177】該架橋スチレン-n-ブチルアクリレート共重合体を88部、含金属アゾ染料を2部、カーボンブラック7部、低分子量ポリプロピレン3部を固定槽式乾式混合機により混合し、ベントロを吸引ポンプに接続し吸引しつつ、二軸押し出し機にて熔融混練を行った。

【0178】この熔融混練物をハンマーミルにて粗砕し、 $1\text{mm}$ メッシュパスの粗砕物を得た。さらに、この粗砕物を機械式粉砕機により、体積平均径 $20\sim 30\mu\text{m}$ まで粉砕を行った後に、旋回流中の粒子間衝突を利用

したジェットミルにて微粉砕を行い、次いで表面改質機において、熱的及び機械的な剪断力により、トナー粒子を球形化し、次いでコアンダ効果を利用した多分割分級機により、分級を行い重量平均粒径 $7.9\mu\text{m}$ の黒色トナー粒子を得た。

【0179】この黒色トナー粒子98.6部と、疎水性シリカ微粉体1.4部とを加え、混合し非磁性の黒色トナーEを得た。この黒色トナーE5部と、アクリル樹脂コートされた磁性フェライトキャリア（平均粒径 $40\mu\text{m}$ ）95部を混合し、二成分系現像剤Eとした。

【0180】黒色トナーEの形状係数を測定したところ、SF-1は109であり、SF-2は109であり、残存モノマー量は $250\text{ppm}$ であった。

【0181】粉砕トナーの製造例F

四つ口フラスコに、窒素置換した水180部とポリビニルアルコールの0.2重量%水溶液20部を投入したのちに、スチレン77部、アクリル酸-n-ブチル22部、ベンゾイルパーオキサイド1.5部、ジビニルベンゼン0.3部を加え、攪拌し懸濁液とした。その後、フラスコ内を窒素で置換した後に、 $80^{\circ}\text{C}$ に昇温し同温度に10時間保持し重合反応を行って架橋スチレン-n-ブチルアクリレート共重合体を得た。

【0182】該共重合体を水洗した後に、温度を $65^{\circ}\text{C}$ に保ちつつ減圧環境にて乾燥した。

【0183】架橋スチレン-n-ブチルアクリレート共重合体を88部、含金属アゾ染料を2部、カーボンブラック7部、低分子量ポリプロピレン3部を固定槽式乾式混合機により混合し、ベントロを吸引ポンプに接続し吸引しつつ、二軸押し出し機にて熔融混練を行った。

【0184】この熔融混練物を、ハンマーミルにて粗砕し $1\text{mm}$ メッシュパスの粗砕物を得た。さらに、この粗砕物を機械式粉砕機により、体積平均径 $20\sim 30\mu\text{m}$ まで粉砕を行った後に、旋回流中の粒子間衝突を利用したジェットミルにて粉砕を行い、次いでコアンダ効果を利用した多分割分級機により、分級を行い重量平均粒径 $7.0\mu\text{m}$ の黒色トナー粒子を得た。

【0185】この黒色トナー粒子98.6部と、疎水性シリカ微粉体1.4部を加え、混合し非磁性の黒色トナーFを得た。この黒色トナーF5部に対し、アクリル樹脂コートされた磁性フェライトキャリア（平均粒径 $40\mu\text{m}$ ）95部を混合し、二成分系現像剤Fとした。

【0186】黒色トナーFの形状係数を測定したところ、SF-1は138であり、SF-2は117であり、残存モノマー量は790ppmであった。

【0187】粉碎トナーの製造例G（比較例）

四つ口フラスコに、窒素置換した水180部とポリビニルアルコールの0.2重量%水溶液20部を投入したのちに、スチレン77部、アクリル酸-n-ブチル22部、ベンゾイルパーオキサイド1.2部、ジビニルベンゼン0.2部を加え、攪拌し懸濁液とした。この後、フラスコ内を窒素で置換した後に、80℃に昇温し同温度に10時間保持し重合反応を行って架橋スチレン-n-ブチルアクリレート共重合体を得た。該共重合体を水洗、45℃常圧にて乾燥した。

【0188】架橋スチレン-n-ブチルアクリレート共重合体を88部、含金属アゾ染料を2部、カーボンブラック7部、低分子量ポリプロピレン3部を固定槽式乾式混合機により混合し、二軸押し出し機にて熔融混練を行った。

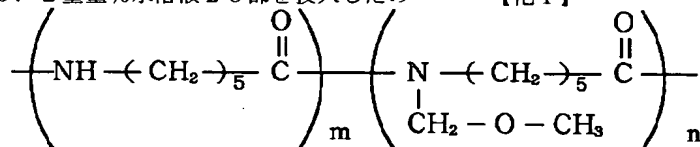
【0189】この熔融混練物をハンマーミルにて粗砕し、1mmメッシュパスの粗砕物を得た。さらに、この粗砕物を機械式粉碎機により、体積平均径20~30μmまで粉碎を行った後に、この粗砕物を衝突板を備えたエア式粉碎機を用いて、微粉碎を行い、次いで表面改質機において、熱的及び機械的な剪断力によりトナー粒子を球形化し、次いでコアング効果を利用した多分割分級機により、分級を行い重量平均粒径6.8μmの黒色トナー粒子を得た。

【0190】この黒色トナー粒子98.6部と、疎水性シリカ微粉体1.5部を加え、混合し非磁性の黒色トナーGを得た。この黒色トナーG5部と、アクリル樹脂コートされた磁性フェライトキャリア（平均粒径40μm）95部を混合し、二成分系現像剤Gとした。

【0191】黒色トナーGの形状係数を測定したところ、SF-1は125であり、SF-2は113であり、残存モノマー量は1300ppmであった。

【0192】粉碎トナーの製造例H（比較例）

四つ口フラスコに、窒素置換した水180部とポリビニルアルコールの0.2重量%水溶液20部を投入したの



[式中、m及びnは整数を示す]

及びイソプロパノール150部を混合溶解した後に、溶液にアルミニウムシリンドラを浸漬塗布し前記導電層上に、厚さ1μmの下引層を設けた。

ちに、スチレン77部、アクリル酸-n-ブチル22部、ベンゾイルパーオキサイド1.5部、ジビニルベンゼン0.3部を加え、攪拌し懸濁液とした。この後、フラスコ内を窒素で置換した後に、80℃に昇温し同温度に6時間保持し重合反応を行って架橋スチレン-n-ブチルアクリレート共重合体を得た。

【0193】該共重合体を水洗し、45℃、常圧にて乾燥した。

【0194】該架橋スチレン-n-ブチルアクリレート共重合体を88部、含金属アゾ染料を2部、カーボンブラック7部、低分子量ポリプロピレン3部を固定槽式乾式混合機により混合し、二軸押し出し機にて熔融混練を行った。

【0195】この熔融混練物を、ハンマーミルにて粗砕し1mmメッシュパスの粗砕物を得た。さらに、この粗砕物を衝突板を備えたエア式粉碎機を用いて、微粉碎を行った。この微粉碎物をコアング効果を利用した多分割分級機により、分級を行い重量平均粒径7.5μmの黒色トナー粒子を得た。

【0196】この黒色トナー粒子98.6部に、疎水性シリカ1.4部を加え、混合し非磁性の黒色トナーHを得た。

【0197】黒色トナーHの形状係数を測定したところ、SF-1は161であり、SF-2は145であり、残存モノマー量は1700ppmであった。

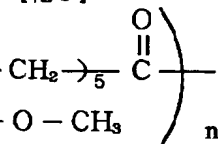
【0198】感光体の製造例A

導電性酸化チタン（酸化スズコート、平均一次粒径0.4μm）10部、フェノール樹脂前駆体（レゾール型）10部、メタノール10部、及びブタノール10部をサンドミル分散した後に、分散液に外径80mm、長さ360mmの円筒状アルミニウムシリンドラを浸漬塗布し、次いで温度140℃で硬化させて体積抵抗5×10<sup>9</sup>Ωcm、厚さ20μmの導電層をアルミニウムシリンドラ（基体）上に設けた。

【0199】次に、下記のメトキシメチル化ナイロン（メトキシメチル化度約30%）10部

【0200】

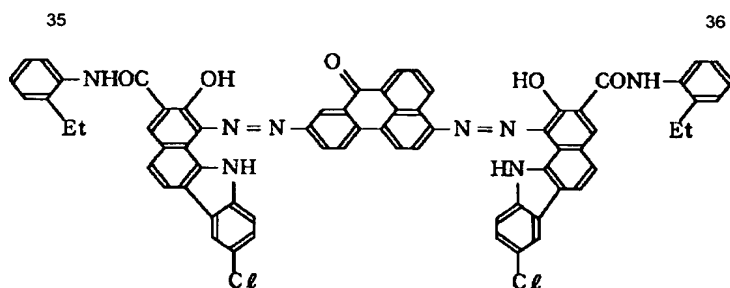
【化1】



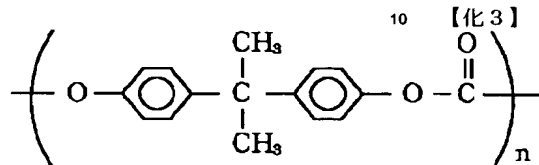
【0201】次に、下記のアゾ顔料10部、

【0202】

【化2】



下記ポリカーボネート樹脂（ビスフェノールA 分子量 30000）5部、



〔式中、nは整数を示す〕

及びシクロヘキサノン700部をサンドミルにて分散し、この分散液にアルミニウムシリンダを浸漬塗布し前記下引層上に、厚さ0.05μmの電荷発生層を設けた。

下記構造のポリカーボネート樹脂（ビスフェノールZ型、分子量20000）10部

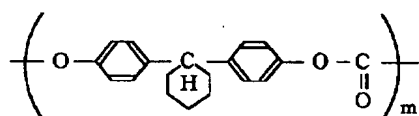
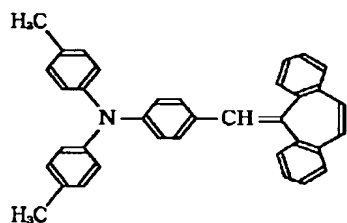
20 【0206】

【化5】

【0204】次に、下記のトリフェニルアミン10部、

【0205】

【化4】



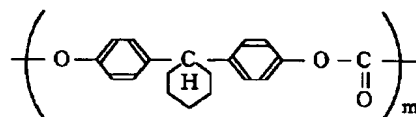
〔式中、mは整数を示す〕

モノクロロベンゼン50部、及びジクロロメタン15部を攪拌混合した後、混合液にアルミニウムシリンダを浸漬塗布し前記塗布済シリンダーを熱風乾燥後、電荷発生層上に厚さ20μmの電荷輸送層を設けた。

【0207】次に、フッ化カーボン微粉末（平均粒径0.23μm、セントラルガラス社製）1部、下記ポリカーボネート樹脂（ビスフェノールZ 分子量80000）6部、

【0208】

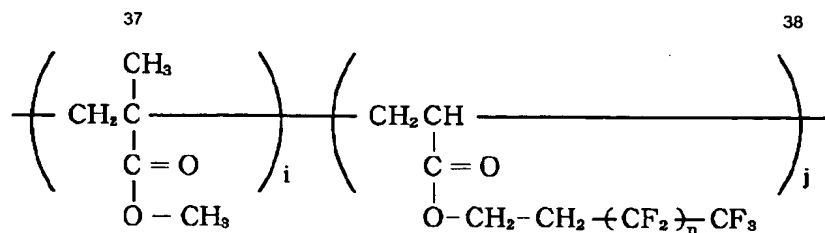
【化6】



下記のパーフルオロアルキルアクリレート-メチルメタクリレートブロック共重合体（分子量30000）0.1部

【0209】

【化7】

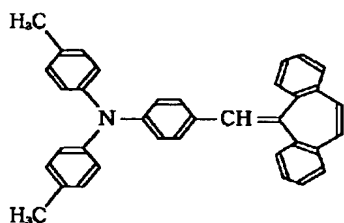


[式中、i 及び j は整数を示し、n は 4~16 を示す]

モノクロロベンゼン 120 部、及びジクロロメタン 80 部をサンドミルにて分散混合した。これに、下記トリフェニルアミン 3 部

【0210】

【化8】

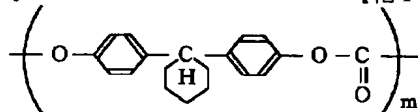


を加え混合溶解し、スプレー塗布により前記電荷輸送層上に塗布し、厚さ 5 μm の保護層を設け、感光体 A を調製した。

【0211】前記感光体 A の表面を剥離した後、VG 社製 ESCALAB 200-X 型 X 線光電子分光装置にて感光体表面の元素の定性及び定量を行った。X 線源として Mg K α (300W) を用い、2mm×3mm の領域について数 Å の深さで測定した。感光体 A の表面は、F 原子が 5.2% であり、C 原子が 81.3% であり、F/C 比は 0.064 であった。感光体 A の表面の水に対する接触角は 100 度であった。

【0212】感光体の製造例 B

製造例 A と同様にしてアルミシリンダ上に、導電層、下引き層及び電荷発生層を設けた。



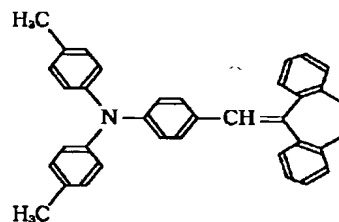
モノクロロベンゼン 50 部及びジクロロメタン 15 部を攪拌混合した後、アルミシリンダを浸漬塗布し塗布済シリンダを熱風乾燥後、電荷発生層上に厚さ 20 μm の電荷輸送層を設けた。

【0217】次に、フッ化カーボン微粉末（平均粒径

【0213】次に、下記のトリフェニルアミン 3 部、

【0214】

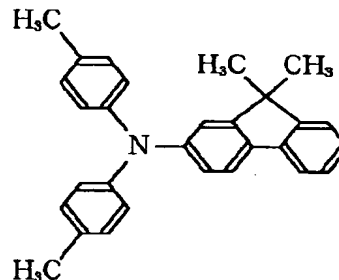
【化9】



20 下記のトリフェニルアミン 7 部、

【0215】

【化10】



下記の構造のポリカーボネート樹脂（ビスフェノール Z 型、分子量 20000）10 部

【0216】

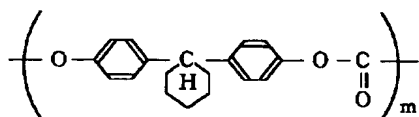
【化11】

[式中、m は整数を示す]

0.27 μm, セントラルガラス社製）3 部、下記ポリカーボネート樹脂（ビスフェノール Z 分子量 80000）5.5 部、

【0218】

【化12】

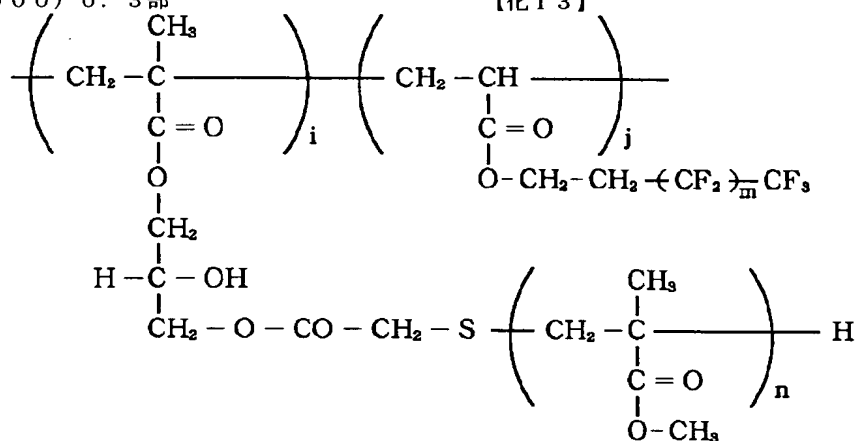


[式中、mは整数を示す]

下記フッ素置換グラフトポリマー（F含有量27重量  
%、分子量25000）0.3部

【0219】

【化13】

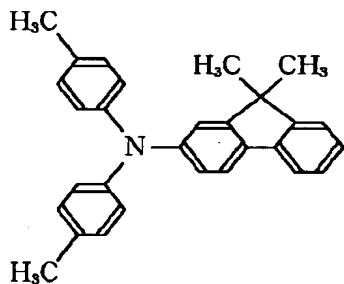


[式中、i, j, m 及び n は整数を示す]

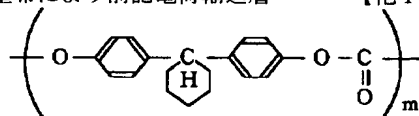
モノクロロベンゼン120部及びジクロロメタン80部  
をサンドミルにて分散混合した。これに、下記のトリフ  
ェニルアミン2.5部

【0220】

【化14】



を加え混合溶解し、スプレー塗布により前記電荷輸送層



上に塗布し、厚さ4μmの保護層を設け感光体Bを調製した。

【0221】この感光体Bの表面はF原子が11.3%であり、C原子が75.5%であり、F/Cは0.150であった。感光体B表面の水に対する接触角は110度であった。

【0222】感光体の製造例C

保護層を下記の処方に代える以外は、製造例Aと同様にして感光体Cを作製した。

【0223】真球状三次元架橋ポリシロキサン微粒子（平均粒径0.29μm、東芝シリコン社製）1部、下記のポリカーボネート樹脂（ビスフェノールZ 分子量80000）6部、

【0224】

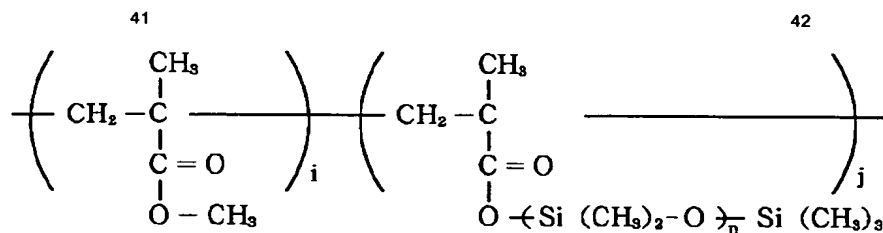
【化15】

[式中、mは整数を示す]

下記のポリジメチルシロキサンメタクリレート-メチル  
メタクリレートブロック共重合体（分子量50000、  
Si量12重量%）0.1部

【0225】

【化16】

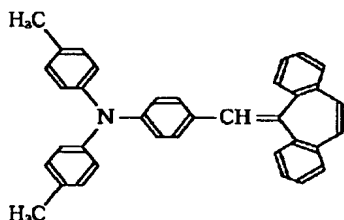


〔式中、i 及び j は整数を示し、n は 1～15 を示す〕

モノクロロベンゼン 120 部及びジクロロメタン 80 部をサンドミルにて分散混合した。これに、下記トリフェニルアミン 3 部

【0226】

【化17】



を加え混合溶解し、スプレー塗布により前記電荷輸送層上に塗布し、厚さ 3 μm の保護層を設け感光体 C を調製した。

【0227】この感光体 C の表面は、Si 原子が 10.2% であり、C 原子が 69.3% であり、Si/C 比は 0.147 であった。感光体 C の表面の水に対する接触角は 105 度であった。

【0228】感光体の製造例 D (比較例)

保護層を設けない以外は製造例 A と同様にして感光体 D を調製した。

【0229】この感光体 D の表面からは、F 原子及び Si 原子は検出されず F/C 比、Si/C 比ともに 0 であった。感光体 D の表面の水に対する接触角は 79 度であった。

【0230】実施例 1～5 及び比較例 1～4

図 3 及び 4 に示す如く、磁気ブラシ現像用の現像器を設置し、クリーナー部を除去し、表 1 に示す所定の感光体と交換したデジタル複写機 (キヤノン製複写機 GP55 の改造機) に、表 1 に示す各トナーをそれぞれ含有している二成分系現像剤を導入し、逐次トナーを補給して画出し試験をおこなった。

【0231】現像工程で転写残トナーのクリーニングと

10 現像を同時に行えるよう現像電位を設定し、連続 500 0 枚の実写テストを行った。該改造機は、感光体帯電手段および転写手段として、コロナ帯電器を用い、画像露光手段として半導体レーザを用いて画像部分を露光し、反転現像法により現像を行った。プロセス速度は、A4 横送りで、一分間に 30 枚画出した。結果を表 2 に示す。評価方法は次の通りである。

【0232】カブリ量を反射式濃度計 (TOKYO DENSHOKU CO. LTD 社製 REFLECTOMETER ODEL TC-6DS) を用いて測定し、20 プリント後の白地部反射濃度最悪値を  $D_s$ 、プリント前の用紙の反射濃度平均値を  $D_r$  とした時の  $D_s - D_r$  をカブリ量とした。カブリ量 2% 以下は実質的にカブリの無い良好な画像であり、5% を超えるとカブリが目立つ画像である。表 2 に初期画像と 5000 枚後の数値を示した。

【0233】画像濃度は (5×5 mm 角、直径 5 mm 丸、ベタ黒) をマクベス濃度計 (マクベス社製) にて測定した数値である。表 2 に初期画像と 5000 枚後の数値を示した。

30 【0234】解像度は以下の方法によった。線幅および間隔の等しい 5 本の細線によりなるパターンで 1 mm の幅に 2.8、3.2、3.6、4.0、4.5、5.0、5.6、6.3、7.1、8.0、9.0 または、10.0 本あるように描かれているオリジナル画像を作る。この 12 種類の線画像を有するオリジナル原稿を適正なる複写条件でコピーした画像を拡大鏡にて観察し細線間が明確に分離している画像の本数 (本/mm) をもって解像力の値とする。表 2 に 5000 枚後の数値を示した。

40 【0235】画像欠陥は、ベタ部白抜けおよびベタ白上に粒状の斑点が現われるかどうか等について評価した。

【0236】

【表 1】



表1：トナーの物性及び感光体の物性

	トナー	残存モマー量 (ppm)	形状係数 SF-1	SF-2	トナー 製法	コア/シェル 構造	外添剤 被覆率 (%)	粒径 ( $\mu\text{m}$ )	感光体	水に対する 接触角 $\theta$	F/C	Si/C
実施例1	A	100	110	105	重合	有	40	7.5	B	110	0.150	0
実施例2	B	280	109	106	重合	無	30	7.9	A	100	0.064	0
実施例3	C	150	108	103	重合	有	50	7.2	C	105	0	0.147
実施例4	E	250	109	109	粉碎	無	30	7.9	B	110	0.150	0
実施例5	F	790	138	117	粉碎	無	20	7.0	C	105	0	0.147
比較例1	D	1500	112	108	重合	無	40	7.4	B	110	0.150	0
比較例2	G	1300	125	113	粉碎	無	40	6.8	D	79	0	0
比較例3	H	1700	161	145	粉碎	無	30	7.5	D	79	0	0
実施例4	A	100	110	105	重合	有	40	7.5	D	79	0	0

【0237】

【表2】

表2：評価結果

	フィルミング	画像濃度	カブリ	解像度 タテ/ヨコ	耐久テスト中 の画像欠陥の 有無
実施例1	5000枚 OK	1.50/1.50	0.9/1.1	9.0/8.0	5000枚 までなし
実施例2	5000枚 OK	1.48/1.46	1.0/1.4	9.0/8.0	4500枚 までなし
実施例3	5000枚 OK	1.50/1.50	1.0/1.1	9.0/8.0	5000枚 までなし
実施例4	5000枚 OK	1.49/1.47	1.0/1.6	9.0/8.0	4500枚 までなし
実施例5	5000枚 OK	1.49/1.41	1.0/2.1	8.0/6.3	4500枚 までなし
比較例1	3000枚 発生	1.50/1.30	1.2/6.9	4.0/2.0	3000枚 までにあり
比較例2	2000枚 発生	1.45/1.20	1.9/7.5	4.0/3.6	2000枚 までにあり
比較例3	2000枚 発生	1.41/1.09	1.8/7.9	3.6/2.0	2000枚 までにあり
実施例4	5000枚 OK	1.49/1.45	1.0/1.5	9.0/8.0	4000枚 までにあり

【0238】各実施例のトナーの消費量は、クリーニングブレードによるクリーニングをおこなうクリーナー部を有する場合と比較して、5～10重量%少なくなり、その結果、トナーの単位重量当りのコピーボリュームが増加した。

【0239】感光体製造例1

感光体としては直径30mm、長さ254mmのアルミニウムシリンダーを基体とした。これに、図6に示するような構成の層を順次浸漬塗布により積層して、感光体No. 1を作製した。

【0240】(1)導電性被覆層：酸化錫及び酸化チタンの粉末をフェノール樹脂に分散したものを主体とす

る。膜厚15 $\mu$ m。

【0241】(2) 下引き層：変性ナイロン及び共重合ナイロンを主体とする。膜厚0.6 $\mu$ m。

【0242】(3) 電荷発生層：長波長域に吸収を持つチタニルフタロシアニン顔料をブチラール樹脂に分散したものを主体とする。膜厚0.7 $\mu$ m。

【0243】(4) 電荷輸送層：ホール搬送性トリフェニルアミン化合物をポリカーボネート樹脂（オストワルド粘度法による分子量2万）に9：10の重量比で溶解したものを主体とし、さらにポリ四フッ化エチレン粉体（平均粒径0.2 $\mu$ m）を総固形分に対して5重量%添加し、均一に分散した。膜厚21 $\mu$ m。

【0244】感光体No. 1の表面の水に対する接触角は94度であった。

【0245】接触角の測定は純水を用い、装置は協和界面科学（株）：接触角計CA-DS型を用いた。

#### 【0246】感光体製造例2

下引き層までは感光体No. 1と同様に作製した。

【0247】(3) 電荷発生層：長波長域に吸収を持つフタロシアニン顔料をブチラール樹脂に分散したものを主体とする。膜厚0.5 $\mu$ m。

【0248】(4) 電荷輸送層：ホール搬送性トリフェニルアミン化合物をポリカーボネート樹脂（オストワルド粘度法による分子量2万）に8：10の重量比で溶解したものを主体とし、さらにポリ四フッ化エチレン粉体（平均粒径0.2 $\mu$ m）を総固形分に対して5重量%添加し、均一に分散した。膜厚22 $\mu$ m。感光体No. 2の表面の水に対する接触角は94度であった。

#### 【0249】感光体製造例3（比較例）

感光体No. 3は、下引き層までは感光体No. 1と同様に作製した。

【0250】(3) 電荷発生層：長波長域に吸収を持つ

アゾ顔料をブチラール樹脂に分散したものを主体とする。膜厚0.6 $\mu$ m。

【0251】(4) 電荷輸送層：ホール搬送性トリフェニルアミン化合物をポリカーボネート樹脂に8：10の重量比で溶解したものを主体とした。膜厚25 $\mu$ m。感光体No. 3の表面の水に対する接触角は73度であった。

#### 【0252】感光体製造例4

感光体No. 4は、電荷発生層までは感光体No. 1と同様に作製した。電荷輸送層は、ホール搬送性トリフェニルアミン化合物をポリカーボネート樹脂に10：10の重量比で溶解したものをを用いた。膜厚18 $\mu$ m。さらにその上に保護層として、同じ材料を4：10の重量比で溶解した構成物にポリ四フッ化エチレン粉体（平均粒径0.2 $\mu$ m）を総固形分に対して15重量%添加し、均一に分散したものをを用い、電荷輸送層の上にスプレーコートした。膜厚3 $\mu$ m。感光体No. 4の表面の水に対する接触角は100度であった。

【0253】各感光体の特性を、電子写真装置としてレーザービームプリンタ改造機（キヤノン製：LBP-860をプロセススピードを1.5倍速にしたもの）を使用して測定した。プロセススピードは、70mm/secである。デジタル潜像の形成は、300dpi、2値とした。本実施例では帯電ローラーに直流電圧を印加して感光体を帯電した。

【0254】感光体特性の測定では、レーザー光量を変化させその電位をモニターすることにより行った。このとき、レーザー露光は、副走査方向は連続発光により、全面を露光して行った。

【0255】結果を表3に示す。

【0256】

【表3】

	感光体No1	感光体No2	感光体No3	感光体No4
暗部電位( $V_d$ )	-700V	-700V	-700V	-700V
残留電位( $V_r$ )	-60V	-55V	-15V	-60V
$(V_d+V_r)/2$	-380V	-378V	-358V	-380V
$V_d \times (V_d+V_r)/20$ 傾き	2900V $\mu$ m <sup>2</sup> /cJ	920V $\mu$ m <sup>2</sup> /cJ	570V $\mu$ m <sup>2</sup> /cJ	3200V $\mu$ m <sup>2</sup> /cJ
1/20傾き	150V $\mu$ m <sup>2</sup> /cJ	45V $\mu$ m <sup>2</sup> /cJ	29V $\mu$ m <sup>2</sup> /cJ	160V $\mu$ m <sup>2</sup> /cJ
1/20と0接点	0.43cJ/ $\mu$ m <sup>2</sup>	1.55cJ/ $\mu$ m <sup>2</sup>	2.80cJ/ $\mu$ m <sup>2</sup>	0.40cJ/ $\mu$ m <sup>2</sup>
半減光量0.5倍	0.80cJ/ $\mu$ m <sup>2</sup>	1.89cJ/ $\mu$ m <sup>2</sup>	3.05cJ/ $\mu$ m <sup>2</sup>	0.60cJ/ $\mu$ m <sup>2</sup>

#### 【0257】結着樹脂製造例1

四つ口フラスコに、窒素置換した水180部とポリビニルアルコールの0.2重量%水溶液20部を投入したのちに、スチレン77部、アクリル酸-n-ブチル22部、ベンゾイルパーオキサイド1.9部、ジビニルベンゼン0.2部を加え、攪拌し懸濁液とした。この後、フラスコ内を窒素で置換した後に、80℃に昇温し同温度

に12時間保持し重合反応を行った。

【0258】該共重合体を水洗した後に、温度を65℃に保ちつつ減圧環境にて乾燥し残存モノマーを減らした結着樹脂No. 1を得た。

#### 【0259】結着樹脂製造例2

四つ口フラスコに、窒素置換した水180部とポリビニルアルコールの0.2重量%水溶液20部を投入したの

ちに、スチレン77部、アクリル酸-n-ブチル22部、ベンゾイルパーオキサイド1.8部、ジビニルベンゼン0.1部を加え、攪拌し懸濁液とした。この後、フラスコ内を窒素で置換した後に、80℃に昇温し同温度に10時間保持し重合反応を行った。

【0260】該共重合体を水洗し、45℃、常圧にて乾燥し樹脂を得た。

【0261】さらに四つ口フラスコ内に、該樹脂100部、トルエン800部に投入し昇温させ30分還流させた後に、有機溶剤を留去しながら残存モノマーを除去し、得られた樹脂を冷却粉碎し、結着樹脂No. 2を得た。

#### 【0262】結着樹脂製造例3

四つ口フラスコに、窒素置換した水180部とポリビニルアルコールの0.2重量%水溶液20部を投入したのちに、スチレン77部、アクリル酸-n-ブチル22部、ベンゾイルパーオキサイド1.9部、ジビニルベンゼン0.3部を加え、攪拌し懸濁液とした。この後、フラスコ内を窒素で置換した後に、80℃に昇温し同温度に10時間保持し重合反応を行った。

【0263】該共重合体を水洗した後に、減圧環境にて乾燥し結着樹脂No. 3を得た。

#### 【0264】結着樹脂製造例4

四つ口フラスコに、窒素置換した水180部とポリビニルアルコールの0.2重量%水溶液20部を投入したのちに、スチレン77部、アクリル酸-n-ブチル22部、ベンゾイルパーオキサイド1.2部、ジビニルベンゼン0.2部を加え、攪拌し懸濁液とした。この後、フラスコ内を窒素で置換した後に、80℃に昇温し同温度に6時間保持し重合反応を行った。

【0265】該共重合体を水洗し、45℃、常圧にて乾燥し結着樹脂No. 4を得た。

#### 【0266】結着樹脂製造例5

四つ口フラスコに、窒素置換した水180部とポリビニルアルコール0.2重量%水溶液20部を投入したのちに、スチレン77部、アクリル酸-n-ブチル22部、ベンゾイルパーオキサイド1.5部、ジビニルベンゼン0.3部を加え、攪拌し懸濁液とした。この後、フラスコ内を窒素で置換した後に、80℃に昇温し同温度に6時間保持し重合反応を行った。

【0267】該共重合体を水洗し、45℃、常圧にて乾燥し結着樹脂No. 5を得た。

#### 【0268】トナー製造例1

結着樹脂No. 1を88部、含金属アゾ染料を2部、カーボンブラック7部、低分子量ポリプロピレン3部を固定槽式乾式混合機により混合し、ベントロを吸引ポンプに接続し吸引しつつ、二軸押し出し機にて熔融混練を行った。

【0269】この熔融混練物をハンマーミルにて粗砕し、1mmメッシュパスの粗砕物を得た。さらに、この

粗砕物を機械式粉碎機により、体積平均径20~30μmまで粉碎を行った後に、旋回流中の粒子間衝突を利用したジェットミルにて粉碎を行い、熱的及び機械的な剪断力により、トナー粒子表面を改質し、コアンダ効果を利用した多分割分級機により分級を行い、重量平均粒径7.9μmの負帯電性非磁性トナーを得た。

【0270】このトナー98.6部と疎水性シリカ微粉体1.4部とを混合しトナーNo. 1を調製した。

【0271】トナーNo. 1の形状係数を測定したところ、SF-1は109であり、SF-2は109であった。さらに、トナーNo. 1の残存モノマー量は90ppmであった。

#### 【0272】トナー製造例2

結着樹脂No. 2を88部、含金属アゾ染料を2部、カーボンブラック7部、低分子量ポリプロピレン3部を固定槽式乾式混合機により混合し、ベントロを吸引ポンプに接続し吸引しつつ、二軸押し出し機にて熔融混練を行った。

【0273】この熔融混練物をハンマーミルにて粗砕し、1mmメッシュパスの粗砕物を得た。さらに、この粗砕物を機械式粉碎機により、体積平均径20~30μmまで粉碎を行った後に、旋回流中の粒子間衝突を利用したジェットミルにて粉碎を行い、熱的及び機械的な剪断力により、トナー粒子表面を改質し、コアンダ効果を利用した多分割分級機により分級を行い、重量平均粒径8.3μmのトナーを得た。

【0274】このトナー98.7部と疎水性シリカ微粉体1.3部とを混合し、トナーNo. 2を得た。

【0275】トナーNo. 2の形状係数を測定したところ、SF-1は115であり、SF-2は111であった。さらに、トナーNo. 2の残存モノマー量は410ppmであった。

#### 【0276】トナー製造例3

結着樹脂No. 3を88部、含金属アゾ染料を2部、カーボンブラック7部、低分子量ポリプロピレン3部を固定槽式乾式混合機により混合し、ベントロを吸引ポンプに接続し吸引しつつ、二軸押し出し機にて熔融混練を行った。

【0277】この熔融混練物をハンマーミルにて粗砕し、1mmメッシュパスの粗砕物を得た。さらに、この粗砕物を機械式粉碎機により、体積平均径20~30μmまで粉碎を行った後に、旋回流中の粒子間衝突を利用したジェットミルにて粉碎を行い、コアンダ効果を利用した多分割分級機により分級を行い、重量平均粒径7.0μmのトナーを得た。

【0278】このトナー98.6部と、疎水性シリカ微粉体1.4部とを加え、混合しトナーNo. 3を得た。

【0279】トナーNo. 3の形状係数を測定したところ、SF-1は138であり、SF-2は117であった。さらに、トナーNo. 3の残存モノマー量は790

ppmであった。

#### 【0280】トナー製造例4（比較例）

結着樹脂No. 4を88部、含金属アゾ染料を2部、カーボンブラック7部、低分子量ポリプロピレン3部を固定槽式乾式混合機により混合し、二軸押し出し機にて熔融混練を行った。

【0281】この熔融混練物をハンマーミルにて粗碎し、1mmメッシュパスの粗碎物を得た。さらに、この粗碎物を機械式粉碎機により、体積平均径20～30μmまで粉碎を行った後に、この粗碎物を衝突板を備えたエア式粉碎機を用いて、微粉碎を行い、さらに表面改質機において、熱的及び機械的な剪断力によりトナー粒子表面を改質したのちに、多分割分級機により分級を行い、重量平均粒径6.8μmのトナーを得た。

【0282】このトナー98.5部と、疎水性シリカ微粉体1.5部とを混合しトナーNo. 4を得た。

【0283】トナーNo. 4の形状係数を測定したところ、SF-1は125であり、SF-2は113であった。さらに、トナーNo. 4の残存モノマー量は1300ppmであった。

#### 【0284】トナー製造例5（比較例）

結着樹脂No. 5を88部、含金属アゾ染料を2部、カーボンブラック7部、低分子量ポリプロピレン3部を固定槽式乾式混合機により混合し、二軸押し出し機にて熔融混練を行った。

【0285】この熔融混練物をハンマーミルにて粗碎し、1mmメッシュパスの粗碎物を得た。さらに、この粗碎物を、衝突板を備えたエア式粉碎機を用いて、微粉碎を行った。この微粉砕物を多分割分級機により分級を行い、重量平均粒径7.5μmのトナーを得た。

【0286】このトナー98.6部と、疎水性シリカ微粉体1.4部とを混合しトナーNo. 5を得た。

【0287】トナーNo. 5の形状係数を測定したところ、SF-1は161であり、SF-2は144であった。さらに、トナーNo. 5の残存モノマー量は1700ppmであった。

#### 【0288】トナー製造例6

結着樹脂No. 1を88部、含金属アゾ染料を2部、カーボンブラック7部、低分子量ポリプロピレン3部を固定槽式乾式混合機により混合し、ベントロを吸引ポンプに接続し吸引しつつ、二軸押し出し機にて熔融混練を行った。

【0289】この熔融混練物をハンマーミルにて粗碎し、1mmメッシュパスの粗碎物を得た。さらに、この粗碎物を機械式粉碎機により、体積平均径20～30μmまで粉碎を行った後に、衝突板を備えたエア式粉碎機を用いて、微粉碎を行った後、表面改質機において、熱的及び機械的な剪断力によりトナー粒子表面を改質したのちに、多分割分級機により分級を行い、重量平均粒径8.0μmのトナーを得た。

【0290】このトナー98.6部と、疎水性シリカ微粉体1.4部とを加え、混合しトナーNo. 6を得た。

【0291】トナーNo. 6の形状係数を測定したところ、SF-1は135、SF-2は118であった。さらに、トナーNo. 6の残存モノマー量は110ppmであった。

#### 【0292】実施例6

電子写真装置としてレーザービームプリンタ（キヤノン製：LBP-860）をプロセススピードを1.5倍になるようプロセススピードを70mm/secに改造した。デジタル潜像形成は、300dpi、2値とした。

【0293】LBP-860用のプロセスカートリッジにおけるクリーニングゴムブレードを取りはずし、さらに図2に示すように、帯電ローラー31に不織布により構成された帯電ローラー用クリーニング部材39を設けた。

【0294】次に、プロセスカートリッジにおける現像器32を改造した。ステンレススリーブの代わりに発泡ウレタンからなる中抵抗ゴムローラー（直径16mm）を現像剤担持体34とし、感光体36に当接した。該現像剤担持体の回転周速は、感光体との接触部分において同方向であり、該感光体回転周速に対し180%となるように駆動した。

【0295】現像剤担持体34にトナーを塗布する手段として、現像担持体34に塗布ローラー35を設け、該現像剤担持体に当接させた。さらに、該現像剤担持体上のトナーのコート層制御のために樹脂をコートしたステンレス製ブレード33を取り付けた。バイアス印加手段41による現像時の印加電圧をDC成分（-300V）のみとした。

【0296】これにより、転写ローラー37によりプラス極性となった転写残トナーを帯電ローラー31により感光体の帯電極性と同極性であるマイナス極性とし、感光体の帯電電位と像露光電位の間に現像電位（-300V）を設定することで、非露光部電位（感光体帯電電位）部分上にあるマイナス極性のトナーを現像剤担持体34に回収した。

【0297】これらのプロセスカートリッジの改造に適合するよう電子写真装置に改造及びプロセス条件設定し、転写ローラー37については、感光体36に従動して回転するようにした。

【0298】改造された装置はローラー帯電器31を用いて感光体36を一様に帯電した。帯電に次いで、レーザー光40で画像部分を露光することにより静電荷潜像を形成し、反転現像法によりトナーにより可視画像とした後に、電圧を印加した転写ローラー37によりトナー像を転写材38に転写した。

【0299】感光体No. 4を用い、現像剤としてトナーNo. 1を用い、感光体の帯電電位は暗部電位を-700Vとした。

【0300】耐久試験においては、感光体の露光強度を $0.50\text{ cJ/m}^2$ とし、温度 $23^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $55\%$ の環境下で、8000枚の耐久試験を行った。

【0301】初期、6000枚時、8000枚時において以下に述べるような、画像濃度、カブリ、ゴースト画像評価及び文字中抜け評価を行った。

【0302】初期には、階調性及び孤立ドットの再現性を評価した。

【0303】画像濃度は、 $5\times 5\text{ mm}$ 角の画像の反射濃度により現わした。カブリは、上記表4に示す実施例と同様の評価を行った。

【0304】ゴーストに関する画像評価には、感光体一周分だけベタ黒の帯を出力したのち、図10のパターン9に示す1ドット横線と2ドット分の空白により形成されるハーフトーンを出力するパターンを用いた。パターンの概略図を図9に示した。

【0305】転写材としては、 $75\text{ g/m}^2$ の普通紙、 $130\text{ g/m}^2$ の厚紙、 $200\text{ g/m}^2$ の葉書紙とオーバーヘッドプロジェクター用フィルムを用いた。

【0306】評価方法は、一枚のプリント画像のうち感光体2周目で、一周目で黒画像形成された場所（黒印字部）とされない場所（非画像部）でのマクベス反射濃度計により測定された反射濃度の差を下記の如く算出した。

パターン1	0.10～0.15
パターン3	0.20～0.30
パターン5	0.55～0.70
パターン7	0.75～0.90

【0315】判断基準は、上記領域にすべて満足するものについては、優；一個はずれるものには、普通；二個以上はずれるものには、悪いとした。

【0316】グラフィック画像等にかかるドットの再現性については、パターン1の濃度で代用評価した。デジタルな静電荷潜像がぼけるほどに現像面積が広がり濃度が上がるからである。判定基準を0.10～0.15を優；0.16～0.17を普通；0.18～を悪いとした。

【0317】文字中抜け評価においては、3ドット分印字し、15ドットの空白部をもつような格子パターンにより評価し、転写紙としては $200\text{ g/m}^2$ の葉書紙を用いた。

【0318】画像全面において、ラインのエッジ部のみ残り、ライン中央部が白く抜けている場合は、ランクC；画像の一部において、ラインのエッジ部のみ残り、ライン中央部が白く抜けている場合は、ランクB；画像全面において、ライン中央部が白く抜けているのが認められない場合は、ランクAとあらわした。

【0319】耐久試験の結果は表4に、ゴースト評価の詳細は表5に、階調性評価の詳細は表6に示した。

【0320】耐久試験終了後、保護層膜厚を測定したと

【0307】反射濃度差＝反射濃度（像形成された場所）－反射濃度（像形成されない場所）

【0308】その結果を表4に示した。反射濃度差が小さい程ゴーストの発生はなくレベルはよい。

【0309】ゴーストの総合評価として、AAA、A、A、B、Cを設定したがAAA、AA、A、B、Cは各々以下の基準により表す。

【0310】各転写紙に対する反射濃度差の絶対値の和をもとめ、その和の範囲に対し、以下のようにランクを設定した。

【0311】

0.00	の場合	ランクAAA
0.01～0.02	の場合	ランクAA
0.03～0.04	の場合	ランクA
0.05～0.07	の場合	ランクB
0.08～	の場合	ランクC

【0312】階調性の評価については、図10に示すパターンの異なるパターン1～8の画像濃度の測定によった。

【0313】階調性再現性の点から、各パターンの好ましい濃度範囲は、以下のようなものが好ましく、この観点から評価を行った。

【0314】

パターン2	0.15～0.20
パターン4	0.25～0.40
パターン6	0.65～0.80
パターン8	1.35～

ころ、 $3\mu\text{m}$ であり、削れが検出できないレベルであった。

【0321】実施例7

トナーNo. 6を用いること以外は、実施例6と同様な試験を行ったところ、8000枚目で $200\text{ g/m}^2$ の葉書紙を用いた場合の中抜けがやや劣るが、ほぼ良好な結果を得た。

【0322】耐久試験の結果は表4に、ゴースト評価の詳細は表5に、階調性評価の詳細は表6に示した。

【0323】耐久試験終了後、保護層膜厚を測定したところ、 $3\mu\text{m}$ であり、削れが検出できないレベルであった。

【0324】実施例8

トナーNo. 2を用い、感光体No. 1を用い、露光強度を $0.55\text{ cJ/m}^2$ とした以外は、実施例6と同様な試験を行ったところ、カブリについては実施例6に比べ、やや劣っているが、問題のないレベルである。

【0325】耐久試験の結果は表4に、ゴースト評価の詳細は表5に、階調性評価の詳細は表6に示した。

【0326】耐久試験終了後、電荷輸送層膜厚を測定したところ、 $20\mu\text{m}$ であり、 $1\mu\text{m}$ のけずれであった。

【0327】実施例9

トナーNo. 3を用い、感光体No. 1を用い、露光強度を $0.55 \text{ cJ/m}^2$ とした以外は、実施例6と同様な試験を行ったところ、カブリについては、実施例7に比べ若干レベルが悪く、8000枚目で $200 \text{ g/m}^2$ の葉書紙を用いた中抜けが若干劣るものの、実施例6とほぼ同等の結果を得た。

【0328】耐久試験終了後、電荷輸送層膜厚を測定したところ、 $20 \mu\text{m}$ であり、 $1 \mu\text{m}$ のけずれであった。

#### 【0329】実施例10

トナーNo. 3を用い、感光体No. 2を用い、露光強度を $1.70 \text{ cJ/m}^2$ とした以外は、実施例6と同様な試験を行ったところ、カブリ、ゴーストについては実施例6に比べ若干劣り、8000枚目で $200 \text{ g/m}^2$ の葉書紙を用いた中抜けが若干劣るものの、実施例6とほぼ同等の結果を得た。

【0330】耐久試験終了後、電荷輸送層膜厚を測定したところ、 $21 \mu\text{m}$ であり、 $1 \mu\text{m}$ のけずれであった。

#### 【0331】比較例5

トナーNo. 4を用い、感光体No. 3を用い、露光強度を $2.90 \text{ cJ/m}^2$ とした以外は、実施例6と同様な試験を行った。画像濃度、カブリについては、耐久性特性が実施例に比べて著しく劣り、また、ゴーストについてもレベルが悪かった。

【0332】さらに、露光量を $4.50 \text{ cJ/m}^2$ とした階調性、ドット再現性試験および初期、6000枚、8000枚時においてゴースト試験を行ったが、露光量を増やすと、ゴースト評価は良化するが、階調性がなく、ドット再現性のない貧弱な画像となった。

【0333】耐久試験終了後、電荷輸送層膜厚を測定し

	感光体	表面の水に対する接触角 $\theta$	露光強度 (耐久試験時)	トナー	SP-1	SP-2	残存電圧量 (ppm)	画像濃度			カブリ			ゴースト			中抜け		
								初期	5000枚	8000枚	初期	5000枚	8000枚	初期	5000枚	8000枚	初期	5000枚	8000枚
実施例6	感光体No.4	100度	$0.50 \text{ cJ/m}^2$	トナーNo.1	109	109	80	1.48	1.43	1.40	0.5	0.7	0.8	AAA	AAA	AAA	A	A	A
実施例7	感光体No.4	100度	$0.50 \text{ cJ/m}^2$	トナーNo.6	135	118	110	1.46	1.42	1.40	0.5	1.2	1.3	AAA	AAA	AAA	A	A	B
実施例8	感光体No.1	94度	$0.55 \text{ cJ/m}^2$	トナーNo.2	115	111	410	1.42	1.40	1.39	0.5	1.5	2.3	AAA	AAA	AAA	A	A	A
実施例9	感光体No.1	94度	$0.55 \text{ cJ/m}^2$	トナーNo.3	138	117	790	1.43	1.37	1.37	0.5	2.0	2.9	AAA	AAA	AAA	A	A	B
実施例10	感光体No.2	94度	$1.70 \text{ cJ/m}^2$	トナーNo.3	138	117	790	1.44	1.38	1.36	0.6	1.9	3.1	AAA	AA	A	A	A	B
比較例5	感光体No.3	73度	$2.80 \text{ cJ/m}^2$	トナーNo.4	125	113	1300	1.45	1.34	1.27	0.5	3.8	5.7	C	C	C	A	B	B
比較例6	感光体No.3	73度	$2.90 \text{ cJ/m}^2$	トナーNo.5	161	144	1700	1.45	1.33	1.20	0.5	4.0	6.2	C	C	C	B	C	C

【0340】

たところ、 $22 \mu\text{m}$ であり、 $3 \mu\text{m}$ のけずれであった。

#### 【0334】比較例6

トナーNo. 5を用い、感光体No. 3を用い露光強度を $2.90 \text{ cJ/m}^2$ とした以外は、実施例6と同様な試験を行った。画像濃度、カブリについては耐久特性が実施例に比べて著しく劣り、また、ゴーストについても特にレベルが悪かった。

【0335】さらに、露光量を $2.40 \text{ cJ/m}^2$ とした階調性、ドット再現性試験および初期、6000枚、8000枚時においてゴースト試験を行ったが、露光量を減らすと、階調、ドット再現性については極端な悪化は見られぬものの、ゴーストがさらに悪化し使用に耐えないものとなった。

【0336】感光体の電荷輸送層膜厚を測定したところ、 $22 \mu\text{m}$ であり、 $3 \mu\text{m}$ の感光層削れがみられた。

#### 【0337】比較例7

実施例6において使用した改造機にクリーニング部材としてブレードを有する転写残トナークリーニングユニットを配し、比較例6と同様な試験をおこなった。初期及び8000枚時のカブリ、画像濃度を調べたところ、初期については画像濃度1.44、カブリ0.5%であり、8000枚時には画像濃度1.38、カブリ3.9%であった。

【0338】感光体電荷輸送層膜厚を測定したところ、 $16 \mu\text{m}$ であり、 $9 \mu\text{m}$ の削れがみられ、感光体寿命が低下した。

【0339】

【表4】

【表5】

	感光体	露光強度	トナー	ゴースト画像評価				ゴースト画像評価				ゴースト画像評価				立 ト 再 現 性	調 整 性 評 価
				初 期				6000 枚				8000 枚					
				75g/㎡ 紙	130g/㎡ 紙	200g/㎡ 紙	0P用 71μA	75g/㎡ 紙	130g/㎡ 紙	200g/㎡ 紙	0P用 71μA	75g/㎡ 紙	130g/㎡ 紙	200g/㎡ 紙	0P用 71μA		
実施例 6	感光体No.4	0.50 cJ/㎡	トナーNo.1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	優	
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	優
実施例 7	感光体No.4	0.50 cJ/㎡	トナーNo.6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	優	
実施例 8	感光体No.1	0.55 cJ/㎡	トナーNo.2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	優	
実施例 9	感光体No.1	0.55 cJ/㎡	トナーNo.3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	優	
実施例 10	感光体No.2	1.70 cJ/㎡	トナーNo.3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	-0.02	-0.01	優	
比較例 5	感光体No.3	2.90 cJ/㎡	トナーNo.4	0.00	-0.01	-0.05	-0.04	0.00	0.00	-0.02	-0.05	0.00	0.00	-0.05	-0.04	優	
	感光体No.3	4.50 cJ/㎡	トナーNo.4	0.00	0.00	-0.01	-0.01	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	-0.02	-0.02	悪	
比較例 6	感光体No.3	2.90 cJ/㎡	トナーNo.5	0.00	-0.02	-0.04	-0.02	0.00	0.00	-0.02	-0.04	0.00	0.00	-0.04	-0.03	優	
	感光体No.3	2.40 cJ/㎡	トナーNo.5	-0.01	-0.03	-0.06	-0.06	-0.01	-0.04	-0.07	-0.06	-0.01	-0.05	-0.06	-0.07	普通	

【0341】

【表 6】

	使用露光強度	階調再現性評価	パターン別濃度							
			1	2	3	4	5	6	7	8
実施例 6	0.50 cJ/m <sup>2</sup>	優	0.14	0.17	0.25	0.29	0.57	0.69	0.86	1.46
実施例 7	0.50 cJ/m <sup>2</sup>	優	0.14	0.17	0.26	0.34	0.60	0.74	0.87	1.46
実施例 8	0.55 cJ/m <sup>2</sup>	優	0.14	0.20	0.27	0.34	0.60	0.77	0.82	1.42
実施例 9	0.55 cJ/m <sup>2</sup>	優	0.14	0.19	0.26	0.37	0.68	0.79	0.90	1.43
実施例 10	1.70 cJ/m <sup>2</sup>	優	0.13	0.17	0.25	0.33	0.55	0.74	0.81	1.44
比較例 5	2.90 cJ/m <sup>2</sup>	優	0.12	0.15	0.22	0.26	0.55	0.65	0.81	1.45
	4.50 cJ/m <sup>2</sup>	悪い	0.18	0.19	0.34	0.41	0.71	0.88	1.21	1.47
比較例 6	2.90 cJ/m <sup>2</sup>	優	0.14	0.17	0.27	0.33	0.60	0.74	0.87	1.45
	2.40 cJ/m <sup>2</sup>	普通	0.13	0.16	0.23	0.31	0.54	0.73	0.78	1.41

## 【0342】

【発明の効果】本発明の画像形成方法は、トナーに含まれる残存モノマーによる影響が少なく、感光体を劣化することなく長期にわたって良好な画像を形成し得るものである。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】現像同時クリーニングシステムを有するクリーナーレス画像形成方法を実施するための画像形成装置の概略的説明図を示す。

【図2】クリーニングブレードを取りはずしたプロセスカートリッジを有する画像形成装置の概略的説明図を示す。

【図3】現像同時クリーニングシステムを有するクリーナーレス画像形成方法を実施するための画像形成装置の概略的説明図を示す。

【図4】図3に示す画像形成装置の現像部の拡大図を示す。

【図5】形状係数SF-1及びSF-2を説明するための図である。

【図6】感光体の断面の一具体例を示す説明図である。

【図7】感光体表面の水に対する接触角を説明するための図である。

【図8】感光体の露光強度-表面電位特性曲線を示す図である。

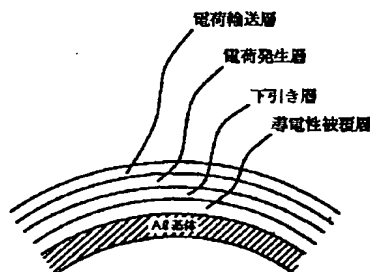
【図9】ゴーストを説明するための図である。

【図10】階調性評価パターンのドット形成略図である。

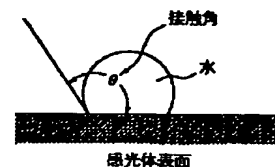
## 【符号の説明】

- 30 トナー
- 31 帯電ローラ
- 32 現像器
- 34 現像剤担持体
- 36 感光体
- 37 転写ローラ
- 38 転写材
- 40 レーザー光
- 41, 42 バイアス印加手段
- 43 加熱加圧定着手段

【図6】

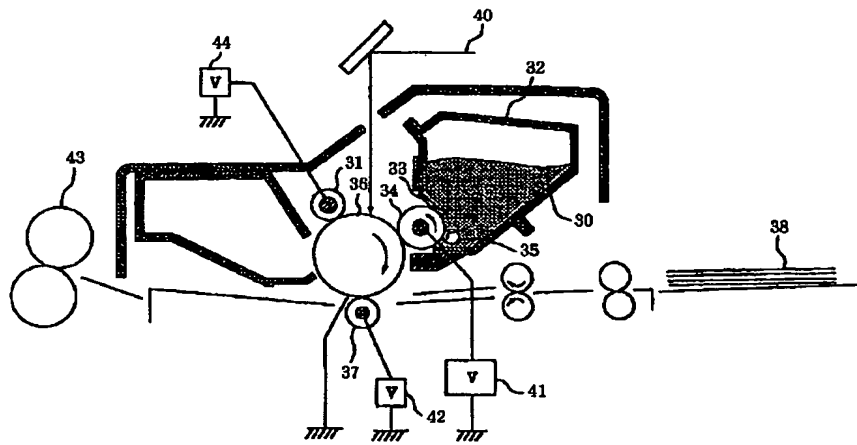


【図7】



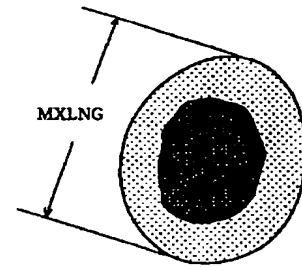


【図1】



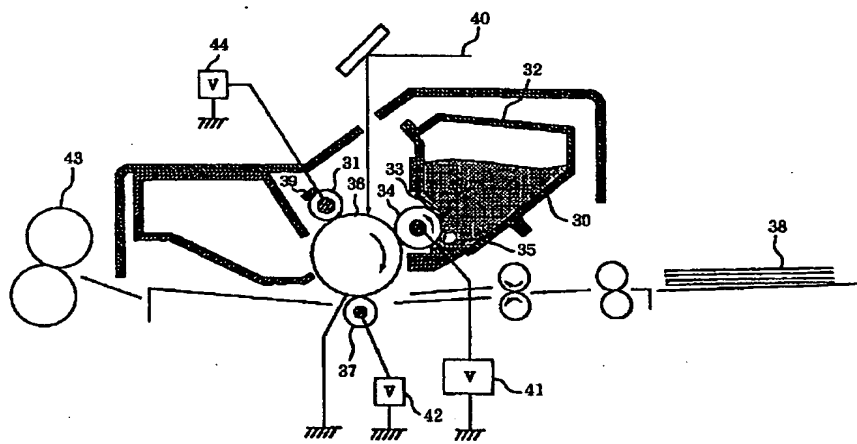
【図5】

SF-1

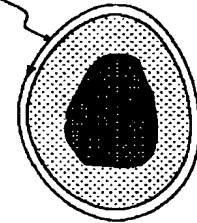


SF-2

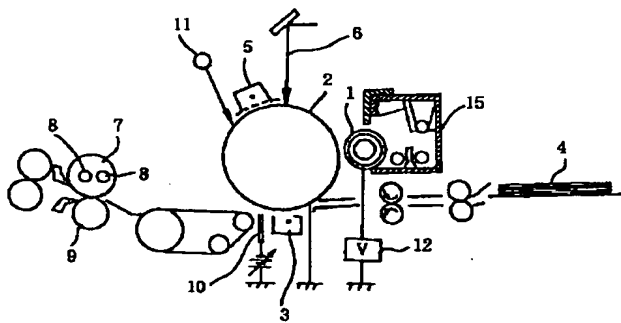
【図2】



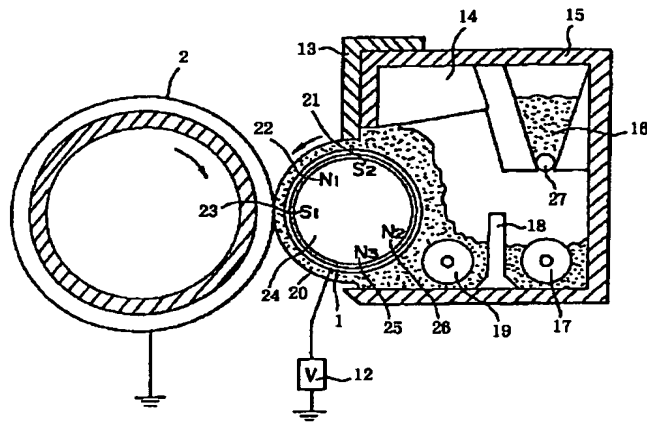
PERI



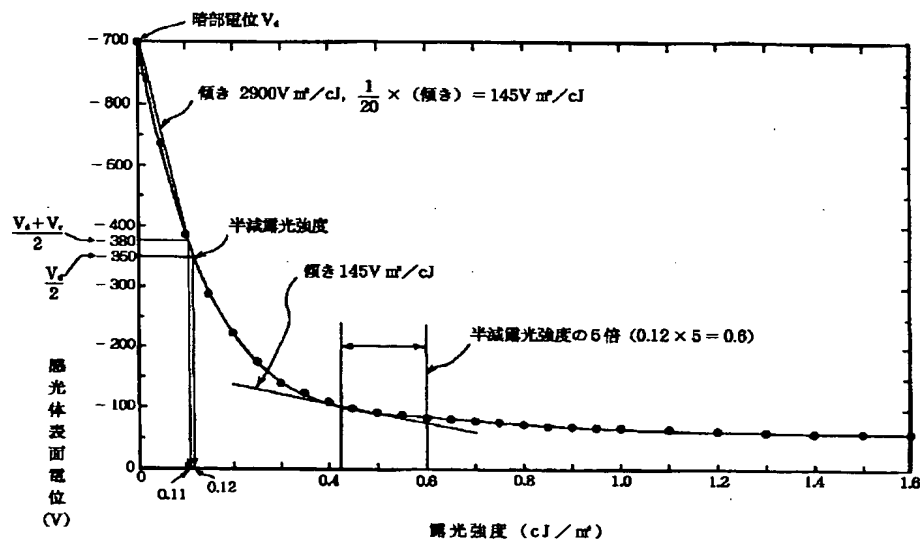
【図3】



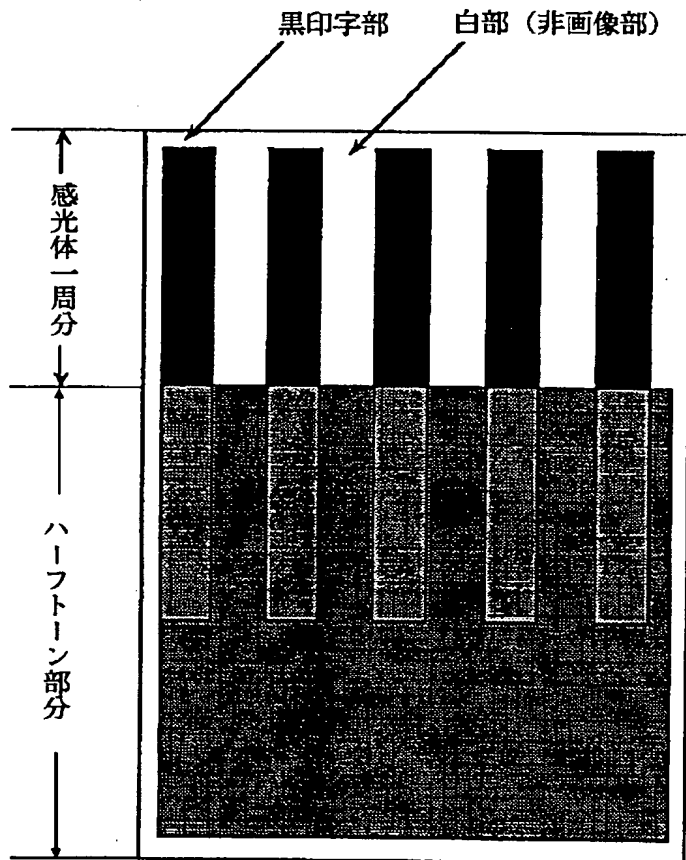
【図 4】



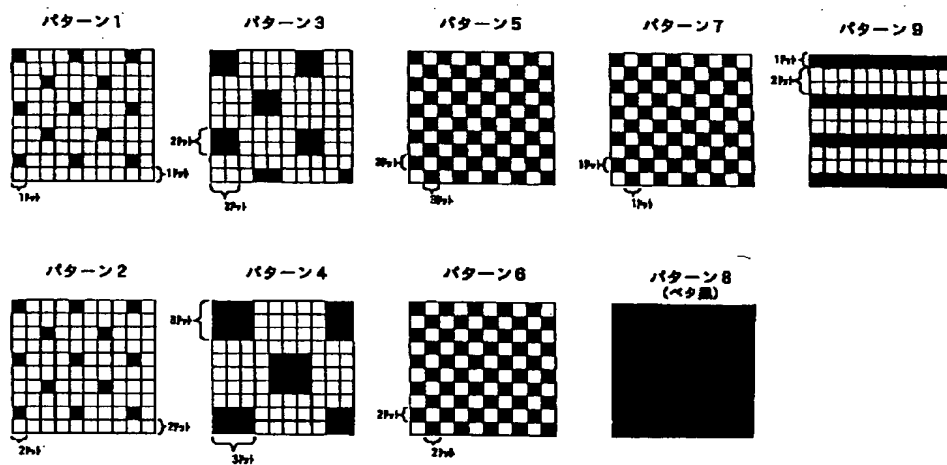
【図 8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 稲葉 功二

東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 早瀬 堅悟

東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 西尾 由紀

東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ  
ノン株式会社内